no. 4
LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS
P.O.F.I.
RECEIVED
B. and O. Section

日本水産學會誌

第十二卷 第四號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 12, No. 4. November, 1943.

目 次

昭和十八年十一月

日本水產學會

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

水産社の専門書

◉發行所の直接販賣部數を制限されて居ります から必ず書店を通じて御註文願ひます。

相川廣秋著

水產資源學（改訂三版）

A5判 價三・一〇〇
二八〇頁 〒 二〇〇

水產資源に關する從來の研究を綜合し學としての體系を樹立せんとした名著にして今回改版に當り第七章全部に改訂を施し內容の完璧を期した。

里內晉著

底曳漁業と其の資源

B6判 價二・五〇〇
二七〇頁 〒 一五〇

監視船々長として汽船トロール漁業及び機船底曳網漁業の實情に精通せる著者が多年の蘊蓄を傾けて斯業の實態を明にす。

田村光三著

食糧政策と罐詰科學

B6判 價二・〇五〇
二五〇頁 〒 一五

罐詰製造に關する科學的基礎及び基本的諸工程を解說し、更に罐詰の榮養學的資料多數を表示す。

片山房吉著

漁業法講義（改訂版）

B5判 價二・八〇〇
二七〇頁 〒 二〇〇

漁業法及び附屬法規の懇切な解說書にして、水產業團體法の公布に伴ひ漁業組合關係を分離し、必要な加除訂正を加ふ。

近刊豫告

（左記二書は整版中であります。發賣日は「新刊弘報」に揭載されますから乞御注意）

松井佳一著

鯉の研究—本質と養殖

A5判 價約三圓
約二八〇頁 〒 二〇

日本定置漁業研究會編

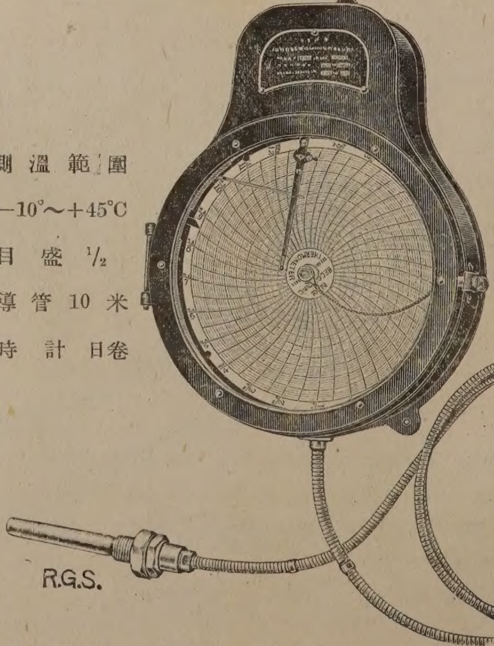
定置漁業と其の設計

B6判 價二・七五〇
三三〇頁 〒 一五〇

發行所 東京都麴町區丸ノ內三ノ八 振替口座東京一五八五〇番 **水產社**

純國產

特許丸型水溫自記寒暖計



本器は海洋觀測及河川湖沼養漁場等の水溫を測定するに用ひらる新製品にして單針複針兩種あり。

測溫範圍	−10°〜+45°C
目盛	½
導管	10米
時計	日巻

（登錄商標離合社）

理化學器械製作株式會社

東京都神田區鍛冶町一丁目二番地
電話神田(25) 六七四 一五一三 二一九四

工場 東京都本鄉區森川町八拾五番地
電話小石川(85)六八二五

支店 大阪市北區北同心町壹丁目拾六番地
電話堀川(35)二八八・三七二八

日本水産學會誌第十二卷第四號. 昭和十八年十一月.

色素法による湖水の還元層の研究

小久保清治・野村七錄

(東北帝大理學部)

An Investigation of the Anerobic Layer of Lakes, employing Pigment.

S. Kokubo & S. Nomura

As is well known some of the eutrophic lakes develop anerobic layer during the summer. In the present study this layer was studied on six Japanese lakes making use of the idea of redox potential. For measuring the gradients of reduction intensity in the anerobic layer leucobase of indigo carmine was used, with the result that this method conveniently enalbes the determination of the vertical distribution of reduction power in the anerobic layer. The data obtained showed that the reduction power of water rapidly increases at the upper 1 meter of anerobic layer, and from this downwards it increases gradually. It was also remarkable that the reduction of indigo carmine was observed in the presence of a trace of molecular oxygen. This may probably be due to the presence of some reducing agents such as Fe··, Ma··, SH_2, which may reduce indigo carmine before oxidizing itself by taking molecular oxygen.

(1) 緒　言

湖水に於ける溶存酸素の垂直分布は湖水により時期により様々であるが、富養湖では夏期表面から下層に向つて酸素を漸減する傾向がある。これはよく知られた事實である。或湖水では此の傾向は頗る著しく或深度以下は所謂無氣層となり，水は全く溶存酸素を含有しない様にもなる.

然し乍ら此の所謂無氣層の無酸素狀態と稱するのはウインクラーの酸素定量法で酸素零と見做される程度で、つまり沃度澱粉反應の感度 2×10^{-5} N$-I_2$ を極限とするものである。此の程度では未だ酸素は明かに存在するのであつて、而も其の量は無氣生理的には決して少ないと云ふ事は出來ないのである。故に仔細に檢すれば此の無氣層中にも更に酸素の傾度が存在すべきで本研究は此の傾度を測定しようとするものである.

然し乍らウインクラー法では此の傾度を測定する事は出來ない。そこで著者等は酸化還元の色素を利用して此の層中の酸化還元の強度の傾度を研究し後述の六つの湖水に就て實驗を試みた。以下に其の方法と結果とを記述する。

本研究の費用は仙臺の齊藤報恩會よりの研究費と文部省の科學研究費とに負ふ所で、玆に特記して兩所に感謝の意を表する。

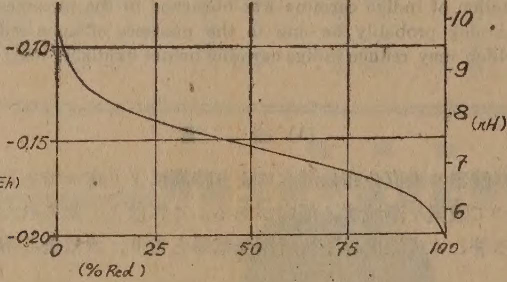
(2) 方　法

酸化還元の强度の研究には色素の色調變化による方法と、電位測定による方法との二つの方法がある。之は丁度水素イオン濃度の測定に色素法と電氣法とがあるのと同樣で、pH の測定に色素法の簡便であると同樣に酸化還元强度の測定にも色素法が簡便である。

（甲） 酸化還元强度の表示法 酸化還元の强度の表しかたに普通三つの方法がある。即ち其の一は酸化還元系の電位（Eh）を測定し電壓を以て表示する方法。第二は酸化還元の强度を水素電極と酸素電極との電位差と見做し此の電位差は電極に於ける水素又は酸素の瓦斯壓力に比例するものと考へ（pH を一定とし）水素瓦斯の壓力の對數の符號を變へたものを rH、同様に酸素瓦斯の壓力の對數の符號を變じたものを rO と稱し、例へば rH 20, rO 30 などと表はす。rH の數字は還元力が弱まる程つまり還元電位が高まる程多くなり rO の數字は此の反對である。rO の數字は酸素の壓力を示すから之から酸素の量を算出する事も出來る。

（乙） 色素法による場合 色素法による場合は上記の Eh や rH, rO などを直接測定するのではない。多くの色素は酸化すれば色調が濃くなり還元すれば無色になるので、此の濃度變化を觀察し、或色素が 50% だけ還元されたとか 30% 還元されたとか（30% の還元は 70% の酸化にあたる）云ふ樣に百分還元率（% Red.）で還元力の强さを表はす（但し pH を一定とし）。蓋し百分還元率が多くなれば還元力が强くなり、Eh にすれば電位が下がり、rH では數字が大きくなり、rO では數字が小さくなるからである。また第 1 圖の圖表により百分還元率から Eh や rH, 從て rO を求める事も出來る。

色素法は供試水に色素を加へ色調の變化を比色計に比較するだけで簡單ではあるが電位測定の如く高度に正確ではない。



第 1 圖 インヂゴカルミンの還元率とその還元電位差及 rH との關係

（丙） 本研究の比色法 本研究の比色測定法は色素法を湖沼學的に迅速に野外でも行ひ得る樣に工夫したものである。

（イ） 色素の撰擇 酸化還元の研究に用ひる色素は數多いが、本研究では氣密の瓶中の供試水に加へて直ちに色調を檢せねばならず、また此の場合色素溶液内に少しでも分子狀酸素が含まれてゐては困るので、色素には Indigo carmine を用ひ之を或程度まで還元して供試水に加へ、直ちに表れる色調を標準溶液に比較して百分還元率を測定した。

Indigo carmine 以外に之よりも還元電位の高いもの低いもの等樣々の色素があるが還元物が迅速に自働酸化を行ふものは筆者等の實驗では Indigo carmine, Janus green, Neutral red 等のみであつたので今回は最も使用し易い Indigo carmine を用ひる事にした。

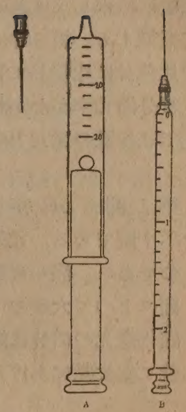
（ロ） Indigo carmine 溶液 Indigo carmine は 0.05% の水溶液を使用し、使用直前に氣密に保ち乍ら之に 2–3% の Sodium hydrosulphite ($Na_2S_2O_4$) を加へて其の 50% だけを還元した。50% 還元の色調は 0.05% 溶液を二倍に稀釋する事によつて得られるから之を標準として還元を行ふ。

Indigo carmine の 50% 還元液は淡綠青色で pH 用色素の Bromcresol green の pH 4.8

色調（0.35 cc の BCG を 10 cc の緩衝液に加へる）に一致するので之を耐久標準とする事が出來る。

Indigo carmine を氣密に保つて 50% 還元するには先づ Indigo carmine を 20 cc の注射器（第 2 圖 A）に吸入する。此の注射器内には後に液を振盪混合する爲めに一個の硝子玉が入れてある。

次に別に 1 cc 又は 2 cc 位の小さい注射器（第 2 圖 B）をとり之に上記の Sodium hydrosulphite 溶液を吸入する。此の液は迅速に酸化する性質のもの故溶解後直ちに此の小注射器内に吸入して置く。此の液を上記の 20 cc の注射器の口から除々に加へて振盪し其の色調を 50% 還元の色にもち來す。然る後此の注射器の口には注射針を裝置し針の先端にはコルク又はゴムの小片で刺して内部の液と空氣との接觸を防ぐ。



第 2 圖　實驗用注射器
(A) Indigo carmine 用
(B) Sod. hydrosulphite 用

（ハ） 比色計　比色計は Indigo carmine の種々の程度の還元色の標準になるもので、之が爲めには容器として 50 cc の酸素測定瓶九個を使用し、之中に次の九階梯の百分還元率を表はす色素液を滿す。即ち 0%, 10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80%, 90%, 100% 等である。

之の爲めの色素液には 100 cc の蒸溜水に 0.5 cc の割合で前記の 50% 還元の Indigo carmine を加へ青色を呈せしめた色素液を用ひる。此の液は其のままで 0% 還元（即ち 100% 酸化）を示す故此の液を 10%, 20%・・・・等に稀釋すれば其の液は夫れ夫れ上記の百分還元率を表はす。故に斯く作つた液を上記九個の酸素瓶に滿せば之が比色計になる。

然し斯くして作つた比色計は一兩日で其の色が褪色するので、之が爲めには耐久比色計を作る。即ち Bromcresol green (0.2%) と α-dinitrophenol (0.05%) とを第 1 表の如き割合で $\frac{n}{10}Na_2CO_3$ の溶液を加へたものを上記の 50 cc の酸素瓶に入れて一列の比色計を作り使用する。此の比色計は 0% 還元の美しいコバルト青色から緑青色を經て黄色に變化する。

（ニ） 採水　採水には離合社製エクマン型の轉倒採水器を使用した。本研究の採水の爲めには採水器は眞の其の層の水を採取せねばならぬので、水の通過の悪い採水器例へば北原式の如きは使用出來ない。採水器に如何に些少でも他層の水を含むと結果は全く亂されてしまうからである。採水器から測定瓶に水を移す際にはウインクラーの酸素採水の場合と同様な注意を更に注意深く行ふ。つまり測定瓶中の水は殆ど空氣に觸れないものである様に注意する。

第　1　表

番號	百分還元率 (% Red.)	50 cc の $\frac{n}{10}Na_2CO_3$ 液に加ふ可き色素の量 (cc)	
		BCG	α-dinitro
1	100	0.00	1.00
2	90	0.12	0.80
3	80	0.24	0.50
4	60	0.48	0.30
5	50	0.55	0.20
6	40	0.70	0.10
7	20	0.84	0.05
8	10	0.94	0.00
9	0	1.00	0.00

（ホ） 測定の操作　採水器から測定瓶に水を移したなら氣泡を全く殘さぬ様に密閉し、實

驗室に持來し又は其の場で 50 cc の測定瓶に對して前述の Indigo carmine 0.25 cc 宛を加へて振盪する。然る時は水はすぐ自己の還元力に相當した種々の程度の靑さを表す故之を上記の比色計に比較して百分還元率を決定する。

百分還元率がわかれば之によつて前述の如く rH, Eh 等を知る事が出來る。しかし本研究では各層の還元力を比較的に知るのが目的である故たゞ百分還元率を知るを以て充分とした。

第 1 圖は pH が 7.0 の場合の Indigo carmine の百分還元率と Eh 及び rH との關係を示す圖である。元來色素の百分還元率は同じ還元電位の下でも pH 次第で著しく變化するものである。然し實際にあたつては湖水の無氣層の pH は 6.8 に下る事は稀であるので第 1 圖によつて大體の Eh, rH 等を知る事が出來る。

酸化還元の研究は湖沼學的には本邦では本研究が始めてであらうが此の理論や方法の仔細に就ては文獻にあげた野村[7, 8], 田宮[9], Clark,[10] Michaelis[12] 等を參照せられたい。

(3) 觀測した湖水

觀測した湖水は凡てで六つである。即ち靑森縣の津輕十二湖中の越ロ池（深度 22 m)、王池（深度 24 m)、落ロ池（深度 20 m）及び長野縣の木崎湖（深度 29 m)、中綱湖（深度 13 m)、靑木湖（深度 62 m）等で之等の何れも湖水の水は安定で靑木湖を除く他の湖水では夏期から秋期にかけて著しい成層を示し深部には顯著な無氣層を發生した。

之等の各湖水に就ては無氣層中の還元强度を測定した外に酸化還元に關係ある條件として酸素量, pH, 水溫等の觀測をも行つた。

(4) 結　　果

(イ) 越　ロ　池

第 2 表

深度	第一回 昭十七, 七月三日				第二回 同 八月五日				第三回 同 八月十九日		第四回 同 十月三日				第五回 同十月十四日			第六回 同 十一月十七日			
	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	% Red.	O_2	pH	水溫
0	0	5.20	7.80	19.8	0	5.62	8.10	24.0	0	4.88	0	6.17	7.60	18.0	0	8.42	7.55	0	5.50	7.40	8.60
2	0	5.56	7.80	18.8	0	6.05	8.10	22.6	0	5.21	0	7.50	7.60	17.6	0	8.42	7.50	0	6.10	7.40	8.40
4	0	5.56	7.80	18.2	0	5.75	7.90	21.8	0	5.21	0	6.74	7.50	16.9	0	6.67	7.40	0	5.72	7.40	8.25
6	0	7.25	8.10	13.5	0	5.47	7.50	16.3	0	5.18	0	7.00	7.50	16.8	0	6.12	7.40	0	5.54	7.40	8.20
8	0	7.06	7.70	8.8	0	6.35	7.50	10.1	0	5.12	0	6.17	7.40	16.7	0	5.82	7.40	0	6.10	7.40	8.15
10	0	5.02	7.25	6.4	0	4.62	7.20	7.2	0	3.92	0	2.24	6.90	8.9	0	2.18	6.80	0	6.05	7.40	6.50
12	0	2.44	7.05	5.1	0	1.54	7.10	5.4	0	2.20	0	0.76	6.90	7.6	0	0.55	6.80	0	6.05	7.35	4.70
13	0	(2.00)			0	(0.50)					85	(0.40)									
14	20	1.36	7.00	4.6	10	0.24	6.90	4.8	0	0.82	90	0.14	6.80	6.4	0	0.55	6.80	0	1.95	6.80	4.62
15	40	(0.60)			60	(0.10)			80	(0.35)	95	(0.05)			0	(0.35)		80	(1.00)		
16	40	0.14	6.95	4.2	90	0.00	6.90	4.4	90	0.00	96	0.00	6.80	5.0	85	0.25	6.80	80	0.16	6.70	4.49
17	60	(0.08)			90				90		98				87	0.25	6.75	88	(0.13)		
18	70	0.03	6.90	4.1	80	0.00	6.90	4.3	90	0.00	98	0.00	6.80	5.0	87	0.20	6.75	90	0.10	6.70	
19	80	(0.01)			85				90		100				90	0.00	6.75	95	0.00		
20	90	0.00	6.85	4.1	85	0.00	6.90	4.2	90	0.00	100	0.00	6.80	5.0	90	0.00	6.70	97	0.00	6.70	
21					90				92		100	0.00	6.70	4.8	95	0.00	6.70	97	0.00	6.65	4.32
22									92	0.00											

（括弧中の數字は內挿値）（第一回の觀測へは六月三十日の O_2, pH, 水溫をあてはめたり）

（% Red.‥‥百分還元率）

此の湖水に就ては昭和十七年の七月から同年十一月までの間に六回の觀測を行つた。其の結果は第 2 表の如くである。

即ち第一回の觀測は七月の三日で、此の頃の此の湖水では無氣層は未だ充分顯著ではないが、上表の如く 12 m 以深の酸素の減少は頗る明かで、20 m 以深は無氣狀態になつてゐる。

此の狀態下に採水を行つて百分還元率を檢すると Indigo carmin を還元する層(之を還元層と假稱)の最上限即ち Indigo carmin の酸化される層(之を酸化層と假稱)の最下限は 13 m で、14 m では百分還元率が 20% であり、之から 46, 60, 80% と次第に還元の强度を增し、20 m の層で最大値 90% を示してゐる。

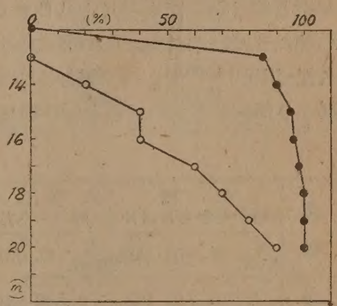
八月五日の觀測も亦大體の傾向は七月に等しく還元層の上限は 13 m で還元力の强さも亦七月同樣下方に增大してゐる。

次に八月十九日になると還元層の上限は稍下降して 14 m になるが、該層中の還元力の傾度は前二回よりも急激に增大し 15 m で 80%, 16 m で 90% となり、以下底部まで殆ど平等な分布を示してゐる。

更に十月三日になると還元層の上限は 12 m で、前回より稍や上昇の傾向を示すが、還元力の傾度は前回同樣頗る急激で且つ底部の還元力は 100% の最大値に達してゐる。

尙次回の十月十四日には還元層の上限は再び下降して 15 m となり傾度は大體前二回と同樣である。

最後の十一月十七日は前回觀測後約一ケ月であるが上限は 14 m になり傾度は大體に於て八月十九日以後と同樣である。



第 3 圖　越口池の酸化還元曲線

横‥‥百分還元率
縱‥‥深度
白點‥‥七月三日
黑點‥‥十月三日

以上を通觀するに第一に氣のつく事は還元層の上限が最も淺くなつたのは十月三日で、一般的に見ても之が湖水の無氣層の最も發達する時期にあたると云ふ事である。

また第二に氣のつく事は八月五日までの二回の觀測では上方の酸化層から還元層に移るに其の傾度は稍や緩やかであるが八月十五日以後に於ては還元層に入るや深さ 1 m 以内で還元率は直ちに 80% にもなり之以深の變化が割合に少ないと云ふ事である。

更に第三に注意す可き事は百分還元率と之に相當する酸素量との關係を第 2 表から算出すると第 3 表の如くである。即ち極く大體に於ては百分還元率の進むに從つて酸素量が少くなり 96% 以上では酸素量は必ず零になるが關係は比較的不規則である事がわかる。

第　3　表

百分還元率 (%)	酸素量 (cc/l)
0	0.91
10	0.24
20	1.36
40	0.25
60	0.09
70	0.03
80	0.35
85	0.33
87	0.23
88	0.13
90	0.04
95	0.03
96	0.
97	0.
98	0.
100	0.

以上の樣な百分還元率の垂直分布に連關して想起されるのは湖水中の鐵の垂直分布である。蓋し鐵は湖底では還元されて $F^{\cdot\cdot}$ の形となり之が還元劑として作用す可きが故である。此の湖水中の

鐵の垂直分布に關しては吉村[13]及び松谷•小久保(近く發表の豫定)によれば第 4 表の如くである。

即ち上表によれば鐵の量は無氣層中で著しく增加し之が後述の如く還元的に作用す可き事が考へられる。

第 4 表

深度	吉村 (昭九，七月二十七日)		松谷•小久保 (昭十七，六月三十日)	
	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)
0	5.45	0.00	5.21	0.01
4				0.01
5	5.95	0.00		
8			7.09	0.01
10	2.96	0.00		
12			2.44	0.02
15	0.93	0.01		
16			0.14	0.02
20	0.00	0.30	0.00	0.64
22	0.00	3.00	0.00	2.00

(ロ) 落口池

此の湖水に就ての觀測は昭和十七年七月四日から同十一月十八日までの間に五回行はれた。此の湖水は小久保•川村[2,3,4,5]によつて報告されてゐる通り、溫度酸素等の關係は上述の越口池其他と稍々異なる傾向を示すのであるが本研究に於ても同樣で觀測の結果は第 5 表の如くである。

第 5 表

深度	第一回 昭十七年七月四日				第二回 同 八月七日				第三回 同 八月二十日		第四回 同 十月四日				第五回 同 十一月十八日			
	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	水溫
0	0	6.62	7.90	15.8	0	7.40	8.10	18.1	0	7.22	0	7.00	7.80	14.2	0	7.55	7.80	8.15
2	0	6.79	7.90	14.2	0	7.95	8.10	16.2	0	7.60	0	7.42	7.80	14.0	0	7.55	7.80	8.37
4	0	6.60	7.70	14.0	0	7.50	8.10	15.9	0	6.68	0	7.85	7.80	13.9	0	7.32	7.70	8.35
6	0	6.59	7.30	13.4	0	6.98	7.80	15.6	0	6.22	0	8.25	7.70	13.3	0	7.08	7.60	8.35
8	0	4.89	7.00	7.9	0	2.27	7.20	9.5	0	5.38	0	9.80	7.60	13.1	0	6.95	7.60	8.35
10	0	2.82	7.00	5.9	0	0.73	6.95	6.8	0	4.03	0	2.50	6.90	9.2	0	6.50	7.20	8.35
11					0	(0.50)			50		20	(1.00)						
12	0	1.87	6.90	5.3	20	0.30	6.95	5.8	90	(2.20)	70	0.00	6.90	6.9	0	2.44	6.70	8.20
13					50	(0.20)			90	0.60	80	0.00			0			
14	0	0.73	6.80	4.9	85	0.00	6.90	5.3	90	0.00	85	0.00	6.90	6.2	10	(2.00)	6.70	6.10
15	0	(0.30)			87	0.00			90	0.00	85	0.00			95	1.12		
16	90	0.03	6.80	4.9	90	0.00	6.90	5.0	90	0.00	85	0.00	6.90	6.0	95	0.00	6.70	5.50
17	90	0.00			90	0.00			90	0.00	85	0.00			95	0.00		
18	90	0.00	6.80	4.8	90	0.00	6.80	5.0	90	0.00	85	0.00	6.90	5.7	95	0.00	6.70	5.40
19	90	0.00			90	0.00			90	0.00	85	0.00			95	0.00		5.40

(括弧内の數字は內挿値)(第一回の觀測には六月二十八日の O_2, pH, 水溫をあてはめたり)
(% Red.‥‥百分還元率)

上表によるに七月四日第一回の觀測では還元層は 16 m 以深にあり、既に此の時間に於て該層中の還元力は底部まで傾度なく同じ強度で 90% を示してゐる。

第二回の八月七日には還元層の上限は著しく上方に移動して 11 m に達し、11-14 m の間に幾分かの傾度を示し、16 m 以下は全く前回同樣で 90% を示してゐる。つまりは前回觀測された還元層の上に稍々弱い還元層が 4 米だけ發生したと見る可きである。

第三回の八月二十日には還元層は更に厚くなり其の上限は 10 m に達し、12 m までが 90 % を示すに至つた。10-11 m には多少の傾度はあるが要するに此の時期には還元力は上層まで強くなり還元層は最も著しい發達を示した。

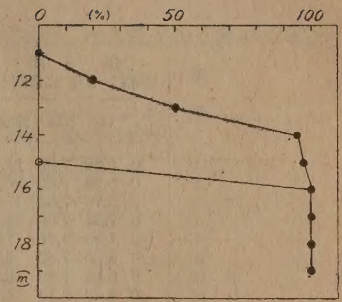
第四回の九月四日には還元層の上限は下方に降り 13 m になつて 15 m までに幾分かの傾

度があり之以下は平等に 95% である。此の時期に斯く還元層のうすくなるものは云ふまでもなく湖水の部分循環の影響と見る可きであらう。

此の湖水の還元層も大體に於ては越口池のそれに似た傾向を有する事は明かであるが、たゞ異なるのは還元層の厚さが比較的厚く、且つ厚さの變化が越口池に比して著しい事である。此の點は從來此の湖水で觀測された酸素量の變化によく一致してゐる[2,3,4,5]。

第二表から此の湖水の百分還元率と酸素量との關係を計算して見ると第 6 表の如くである。

即ち此の湖水に於ても兩者の關係は大體に於ては百分還元率の進むに從て酸素量は減少する。たゞ此の關係は越口池の場合より規則正しい。しかし種々の還元率の場合の酸素量は越口池の場合に比較すると可なりの違ひになる。之は恐らく湖水の水の性質によると見る可きであらう。



第 4 圖　落口池の酸化還元曲線
横‥‥百分還元率
縦‥‥深度
白點‥‥七月四日
黒點‥‥八月七日

第 6 表

百分還元率	酸素量 (cc/l)
0	1.87
10	1.12
20	0.65
50	0.12
70	0.00
80	0.00
85	0.00
87	0.00
90	0.06
95	0.00

第 7 表

深度	昭和十七年					
	五月二十三日		六月二十八日		八月七日	
	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)
0	9.80	0.01	6.62	0.01	7.40	0.00
4	9.80	0.01	6.60	0.01	7.50	0.00
8	6.99	0.01	4.89	0.01	2.27	0.00
12	4.47	0.01	1.87	0.01	0.30	0.03
16	3.23	0.20	0.03	0.05	0.00	0.71
20	0.00	0.54	0.00	0.50	0.00	2.70

次に上記の還元力の垂直分布（松谷•小久保——近く發表の豫定）に連關して此の湖水中の鐵の垂直分布を見るに第 7 表の如くである。

即ち以上によるに此の湖水の鐵は酸化層中にも微量に發見されるが大體は越口池の場合同樣無氣層中で増加し鐵の量は還元力の強さに大體一致する事がわかる。

（八） 王　池

此の湖水に就ては昭和十七年七月四日から十月三日までの間に三回の觀測が行はれた。其の結果は第 8 表の如くである。從來の研究によるに此の湖水では無氣層の發達は越口池落口池ほどでなく、其の厚さも深度の割合にうすいのであるが此の關係は還元層についても同樣である。

下表によるに七月四日の第一回觀測では還元層の上限は 20 m にあり 22 m で 80% になり、之から底部まで 90% を示してゐる。第二回の八月六日には還元層は稍や上昇し 19 m が 0% で、之から底部の 95% までの還元率は割合に平等である。次に第三回の十月三日になると還元層の上限は非常に上昇して 14 m に達し、之から 20 m までの間に稍や緩かな傾

第 8 表

深度	第一回 昭和十七年七月四日				第二回 同 八月六日				第三回 同 十月三日			
	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	水溫	% Red.	O_2	pH	水溫
0	0	5.32	7.80	21.0	0	5.14	8.00	25.9	0	6.85	7.80	19.1
2	0	5.29	7.80	20.1	0	5.02	8.00	24.8	0	6.85	7.80	18.4
4	0	5.70	7.80	17.6	0	5.53	7.70	22.0	0	6.85	7.80	18.4
6	0	7.84	7.90	11.3	0	7.65	7.75	13.8	0	6.45	7.80	18.4
8	0	7.55	7.70	7.8	0	7.25	7.65	9.3	0	8.42	7.50	16.3
10	0	6.35	7.50	6.2	0	6.83	7.45	7.1	0	5.32	7.20	9.9
12	0	5.48	7.30	5.3	0	5.35	7.30	5.8	0	4.75	7.00	8.2
14	0	4.59	7.10	4.7	0	4.65	7.20	4.9	0	0.47	7.00	6.3
15									30	(0.40)		
16	0	3.39	7.10	4.4	0	2.75	7.05	4.6	50	0.28	7.00	6.0
17									55	(0.20)		
18	0	2.70	7.10	4.3	0	0.69	6.95	4.4	60	0.14	7.00	5.9
19					0	(0.35)			60	(0.05)		
20	0	0.19	6.95	4.2	87	0.00	6.90	4.3	98	0.00	7.00	5.6
21	10	(0.05)			90	0.00			100	0.00		
22	80	0.00	6.95	4.2	90	0.00	6.90	4.3	100	0.00		
23	90	0.00			95	0.00						
24	90	0.00										

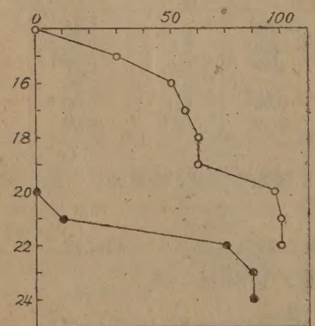
（括弧内の數字は內挿値）

（第一回の観測には六月二十九日の O_2, pH 水溫があてはめてある）

（%Red.‥‥百分還元率）

度を示し、20 m 以下は殆ど平等で底部は 100% を示す。

以上の三回の場合の百分還元率と酸素量との關係は第 9 表の如くである。



第 5 圖 王池の酸化還元曲線

橫‥‥百分還元率

縱‥‥深度

黑點‥‥七月四日

白點‥‥十月三日

第 9 表

百分還元率(%)	酸素量 (cc/l)
0	0.34
10	0.05
30	0.40
50	0.28
55	0.20
60	0.14
80	0.00
87	0.00
90	0.00
95	0.00
100	0.00

此の湖水では觀測回數が比較的少く、60% 以下の還元率の表はれたのは第 3 回の時のみなので、還元率と酸素量との關係が規則正しい樣に見えるが、第一回の時 21 m に現はれた 10% 還元の酸素量は 0.05 cc で、やはり此の湖水でも兩者の關係は必しも規則正しからざる可きを示してゐる。

次に此の湖水に於ける鐵の垂直分布を見るに吉村[13]及び松谷、小久保（近く發表の豫定）によれば第 10 表の如くである。

第　10　表

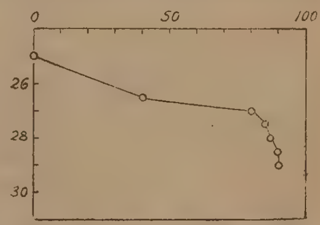
深度	吉村氏（昭和九）		松谷・小久保（昭和十七）					
	七月二十六日		五月二十四日		六月二十九日		八月八日	
	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)	O_2 (cc/l)	Fe (mg/l)
0	5.53	0.00	7.00	0.009	5.33	0.03	5.14	0.00
4			7.70	0.009	5.70	0.02	5.53	0.00
5	6.68	0.00						
8			8.40	0.009	7.55	0.01	7.25	0.00
10	3.35	0.00						
12			5.58	0.008	5.48	0.01	5.35	0.00
15	0.68	0.01						
16	0.00		3.92	0.000	3.39	0.01	2.75	0.00
20	0.00	1.50	1.40	0.003	0.19	0.01	0.00	0.04
22	0.00	5.00	0.11	0.140	0.00	0.35	0.00	1.58
23.5					0.00	1.50	0.00	2.23

上表の如く此の湖水も亦無氣層に多量の鐵を有し從て之が該層中の還元力に關係を有すべきを思はしめる。

（二）木　崎　湖

木崎湖に就ての觀測は昭和十七年八月三十日ただ一回行はれただけであるが、此の湖水は第 11 表に見る如く底層まで酸素を有して、無氣層は形成されてゐないにも拘らず明かな還元層を有してゐる。此の湖水の十二湖中の諸湖に比較して稍や異なる點は其の pH で、木崎湖は 21 m 以下が平等に pH 6.5 であるから、pH が 6.7 以下に降らない前記三湖に比較して明かに酸性である。

然るに一面酸化還元は pH に關係があり同じ還元電位でも pH が上昇すれば百分還元率は増大するし、pH が下降すれば百分還元率は減少する。故に此の點からすれば假令僅かでも木崎湖の pH はひくい故、假に還元電位が同じであるとすれば木崎湖の方が百分還元率は少なかる可きである。然るに實際は百分還元率は第四表の如く 100% にも及ぶのであるから、此の湖水の還元電位は可なり下降して居る可き事が推察される。つまり百分還元率に對しては pH の上昇と還元電位の下降とは增大的に作用し、pH の下降と電位の上昇とは減少的に作用するのであるから、木崎湖と十二湖の場合は電位を固定的に考へると木崎湖の方が十二湖よりも百分還元率は少くてよいはづなのである。



第 6 圖　木崎湖の酸化還元曲線
横・・・・還元百分率　縦・・・・深度
八月三十日觀測

第 11 表から此の湖水の百分還元率と酸素量との關係を求めると第 12 表の如くである。

此の湖水での觀測は唯一回であるので百分還元率と酸素量との關係は上記の如く規則正しいが、之を前記の三湖の場合に比較して異なる點は、前記三湖では還元率 90% の酸素量は 0.06 cc 以下で 100% は零であるが、木崎湖では 90% が 0.34 であり 100% に於ても尙ほ 0.07 cc を有する。

第 11 表

木崎湖					中綱湖					青木湖				
深度	昭十七年八月三十日				深度	同 九月二日				深度	同 九月二日			
	% Red.	O_2	pH	水溫		% Red.	O_2	pH	水溫		% Red.	O_2	pH	水溫
0	0	4.85	7.00	24.7	0	0	4.70	6.90	24.6	0	0	5.15	7.00	24.6
3	0	4.85	7.00	24.7	2	0	4.60	6.90	24.7	5	0	5.04	7.00	22.5
6	0	4.85	5.90	23.7	4	0	4.70	6.90	24.7	10	0	5.04	7.40	13.8
9	0	5.71	6.70	13.5	6	0	4.80	6.90	24.2	20	0	7.28	6.80	6.1
12	0	4.75	6.70	10.9	8	0	5.70	6.70	16.5	30	0	7.28	6.00	5.7
15	0	4.75	6.70	9.7	10	0	0.70	6.30	11.7	40	0	6.70	6.60	5.6
18	0	4.26	6 60	8.5	10.5	40				50	0	6 70	6.50	5.4
21	0	3.45	6.50	7.8	11.0	100				55	0	6.50	6.50	5.3
24	0	1.23	6.50	7.3	11.5	100								
25	0	(0.90)			12.0	100								
26	40	(0.60)			12.5	100	0.00	6.70	9.4					
26.5	50	(0.40)												
27	90	0.34	6.50	7.1										
27.5	95	(0.25)												
28	97	(0.20)												
28.5	100	(0.15)												
29	100	0.07	6.50	7.0										

(括弧中の數字は內挿值)(%Red.‥‥百分還元率)

第 12 表

百分還元率 (%)	酸素量 (cc/l)
0	0.90
40	0.60
50	0.40
90	0.34
95	0.25
97	0.20
100	0.15
100	0.07

尙ほ此の湖水で顯著であつた事は Indigo carmine の還元狀態で、一般の場合には還元の進むに從て靑色から綠靑色、黃色と淸澄な色調で變化するのであるが、此の湖水では全體としてうすい暗黑調を帶び暗靑色から暗黃色の間に變化した。

(ホ) 中 綱 湖

中綱湖は其の深さ(12.5 m)の割合に著しい無氣層を生ずる湖水である。此の湖水の酸素の垂直分布や其の季節的變化に就ては畑•小久保(1935)の報ずる所で、冬期は結氷下に、夏期は七月中旬から 11 m 以深は無氣層を生ずる。

今回の觀測では此の湖水の還元層の上限は 10 m で 40% の還元率を示し、11 m から底部までは平等に 100% の還元率を示した(第 11 表)。畑•小久保[1] によれば此の湖水では無氣層を生ずる場合 11 m 及び其以深は酸素量零になる故今回の 100% 還元の場合の酸素量はたしかに零であつたと考へてよいであらう。

(ヘ) 靑 木 湖

靑木湖(第 11 表)は本研究のうちの最も深い湖水で深度は最深部 62 m である。第 4 表から見てもわかる通り酸素は底部まで豐富に分布してゐる。即ち酸素分布は貧養湖型で、從て下層にも還元層の存在は豫期出來ないのであつたが、實際觀測しても Indigo carmine は底部まで 0% 還元でつまり此の湖水は底部まで完全に酸化層であつた。

(5) 考 察

本研究に於ては上述の如く六つの湖水に就て同樣の方法で十七回の實驗を行ひ、規則正しい結果を得てゐるのであるが、之等の結果を通觀して氣のつく事は次の諸點である。

(イ) 無氣層中の還元力の傾度 湖水の無氣層中の還元力の傾度は湖水により、また時期によつて異なるが、多くは還元層の最上部の 1 m 又は 2 m ぐらいの厚さに於て急激に下降

し、大體 80% 内外を示す。而して之から底部までは比較的平等で底部までの數 m で 90 乃至100% に達する（越ロ池十月三日、落ロ池七月四日、王池七月四日、木崎湖八月三十日等)。

越ロ池の七月、落ロ池及び王池の十月の如きは還元層上部の傾度が稍や緩漫であるが、之は云ふまでもなく水の循環の影響であらう。本研究では春秋の循環直後の觀測がないので之等の時期の關係は明かでないが、成層期中には底部に 85% 以下の還元力を示した湖水はなかつた。

（ロ） 還元力と酸素量との關係　本研究の結果として最も顯著な事實は Indigo carmine が或程度（時に 100%）還元されてゐるのに其の層にはまだ可なりの分子狀酸素が存在する事である。Indigo carmine の還元は第 1 圖に見られる通り中性附近では還元力は rH の 5-10 の間で之を rO にすれば 72.9-62.7 にあたり之を酸素量にすれば毎 l $1\times10^{-71}-1\times10^{-61}$ cc になる。

以上の如くであるから此の場合の百分還元率の實驗値は理論的の酸素量に對しては明かな撞着である。本來 Indigo carmine の還元されたものは自働酸化體であるから、分子狀酸素のある所では酸化しないはづはないのであるが、之が酸化しないと云ふのは水中に他の還元劑例へば鐵、マンガン、硫化水素等の様なものがあり、還元 Indigo carmine は分子狀酸素と化合する前に之等の還元劑によつて還元され分子狀酸素は其のままに殘るものと考へられる。

もともと無氣層中で鐵、マンガン、硫化水素の如きが還元された狀態で存在すると云ふのは、其の層で細菌による有機物の酸化が甚だ低い電壓の下に行はれる爲めであるとも云はれるが、然りとすれば鐵、マンガン、硫化水素の如きは分子狀酸素の存在に於て還元されて存在するわけである(實際湖水の觀測から見て)。故に結局之の層では有機物の酸化が行はれてゐるにも拘らず分子狀酸素が殘つてゐると云ふ事になるのであるが、之は水中に負觸媒即ち酸化阻害體（或場合には硫化物の如きも阻害體になる）の如きものが存在する爲めに還元 Indigo carmine が分子狀酸素に水素を與へる事が出來ないと云ふ様な狀態にでもあるものであらうか。

然しながら實驗的には或程度の還元を示してゐる 55 cc の實驗瓶に空氣を入れると Indigo carmine はすぐ酸化するのであるから、此の點から考へる酸化に或程度過剩の酸素が必要であるわけで、自然に存在する酸素量の下に於ては其の系はまだ阻害條件下にあるが過剩の酸素により阻害體が變化し、玆に初めて Indigo carmine の水素は分子狀酸素と化合する様になるとでも考ふべきであらうか。然し乍ら之を要するに此の點の解釋は更に此の爲めの他實驗をも行つて初めて與へらる可きであらう。

（ハ） Indigo carmine の二次的還元　前述の各回の實驗に於て酸化層（還元層の上限から湖水の表面まで）の水は瞬間的に還元 Indigo carmine を青化するのであるが、之を其のまま室内に放置すると一時間ぐらいで青色は再び還元されて無色になる。此の二次的還元は不可逆的のもので實驗瓶を黒布で包んだ場合には起らないので此の還元が光化學的のものであらう事がわかる。

(6) 結　論

(1) 本研究は還元 Indigo carmine (50% 還元) を用ひて湖水の無氣層中の還元の垂直分布を研究したものである。本研究の範圍では此の方法で簡便に目的を達する事が出來た。

(2) 酸化還元用の色素としては Indigo carmine 以外にもつと還元電位の高いものや低いもの等澤山あるが、本研究の樣な研究に適するものは頗る少なく著者等の研究の範圍では Janus green, Neutral red ぐらいのものである。其の理由は多くの色素の還元體は其の酸化が極めて遲いか又は自働酸化でない爲めである。

(3) 湖水の無氣層の還元力(百分還元率)は大體 Indigo carmine の還元範圍にあるが、此の色素が100%まで還元される事もあるので、此の樣な場合には Indigo carmine の還元範圍 (rH 5.5–9.5) (pH 7.0) を越えて居るかも知れない。

(4) 湖水の無氣層中の還元力は多くの場合無氣層上部の 1 m 内外までに急激に下降し、之以深底部までの下降は比較的緩やかである。無氣層中に亂成層や逆成層を生ずる事はないものの如くである。

(5) 湖水の底層では水中に若干の酸素が存在するのに Indigo carmine の還元が起る。之は底層中に存在する還元劑例へば $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, SH_2 等の還元力によるらしく、此の場合何等かの原因によつて分子狀酸素は Indigo errmine の酸化に直接關係しないか或は關係してもその反應速度は非常に遲いものと思はれる。

(6) 上述の方法によつてウィンクラー法によつては發見出來ない酸化還元の傾度を研究することが出來る。

文　獻

(1) 畑久三・小久保清治: 長野縣中綱湖の水溫酸素量 pH 等の季節的變化に就て 日本水產學會誌. 4 (1), 1935, 24–30.

(2) 小久保清治・川村輝良: 津輕十二湖の湖沼學的研究 日本水產學會誌, 9 (5), 1941, 215–224.

(3) 小久保清治・川村輝良: 津輕十二湖の湖沼學的研究續報 日本水產學會誌, 10 (2), 1941, 97–108.

(4) 川村輝良・小久保清治: 津輕十二湖の研究 水產學雜誌, (49), 1941, 79–92.

(5) 小久保清治・川村輝良: 津輕十二湖越口池湖群の湖沼學的研究 水產學雜誌, (50), 1942, 20–29.

(6) 小久保清治: 湖水の無氣層の研究 植物及動物, 10 (8, 9), 1942, 81–85; 81–84.

(7) Nomura, S. & N. Yamada: Oxidation-reduction Potentials of some Bottom Materials, Jubilee Publ. Commemo. Prof. H. Yabe, M.I.A. Sixtieth Birthday. 1940–1941. pp. 1195–1216

(8) 野村七錄: 生物物理化學(共立社), 昭和六年.

(9) 田宮博其他: ミハエリス生體酸化還元 (裳華房), 昭和十年.

(10) Clark, W.M.: The Determination of Hydrogen Ions. 3rd. ed. (Baltimore) 1928.

(11) Kokubo, S.: Biological observations in Lake Tsugaru Jyuniko with special Reference to the Study of Anerobic Layer. An. Rep. 1941. Saito Ho-on Kai, 1941, 23–25.

(12) Michaelis, L.: Oxidation-Reduction Potentials. (Philadelphia & London).

(13) Yoshimura, S.: Contribution to the Knowledge of Iron dissolved in the Lake Waters of Japan. Second Reports, Japanese Jour. Geol. and Geog., 13 (1–2), 1936, 39–56.

日本水產學會誌第十二卷第四號. 昭和十八年十一月.

水產動物肉に關する研究

第 3 報　水產動物肉蛋白の鹽類による分別

清　水　亘

(水產講習所製造學教室)

蛋白を分別沈澱する爲に $(NH_4)_2SO_4$ は比較的沈澱力が強く、而も蛋白に對して無害であることが知られて居るが、窒素を含む故に定量的操作には不便である。之に代るものとしては Na_2SO_4 と $MgSO_4$ とが考へられる。Na_2SO_4 は既に多くの研究者[1]によつて試みられ、血清蛋白の分離に對しては $(NH_4)_2SO_4$ と全く同一の效果を有つことが知られた。例へば P.E. Howe[2] は Na_2SO_4 による血清蛋白の沈澱曲線中に 37°C に於て 3 個の臨界域 (critical zone) が存在し、其の 13.5%, 17.4% 及び 21.5% により、從來 $(NH_4)_2SO_4$ 或は $MgSO_4$ によつて分離されてゐたと同一の蛋白を分離し得ることを報告して居る。

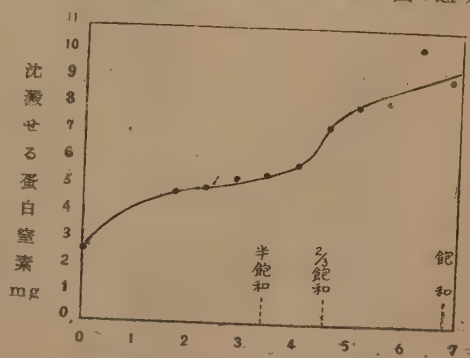
Na_2SO_4 は 32.4°C に於て最もよく溶解し、この溫度以上では溶解度に大差がないが、この溫度以下では溫度の降下と共に溶解度が急激に低下する。それ故に高濃度を得るためには 32.4°C 以上の高溫度に保たなければならぬ缺點がある。著者は 34°C に於てコイ肉蛋白を沈澱せしめ、沈澱曲線上に段階の存することを認めた。

前報と同樣に出血致死せしめた正常コイ（♀）の精肉（血合肉を含まず）100 g に $n/10$ 食鹽水を加へて 500 cc とし、0°C の冷藏庫内で濾過し、濾液 250 cc に醋酸-醋酸曹達緩衝液 250 cc を混和して試驗液を作つた。濾液 100 cc 中の窒素 198.3 mg, 內熱凝固性窒素 112.1 mg であつた。試驗液 20 cc に種々の量の Na_2SO_4（無水）を加へて振盪し、34°C に保ちながら濾過し、同じ緩衝液に同量の $n/10$ 食鹽水を加へ更に試驗液と夫々同量の Na_2SO_4 を溶かした 34°C の溶液で沈澱を 2 回に分けて洗滌し、沈澱中の窒素を測定して種々の濃度の Na_2SO_4 により沈澱するコイ肉蛋白の量を決定した。その結果は第 1 表及び第 1 圖の通り

第 1 表　コイ肉蛋白の Na_2SO_4 による沈澱

試驗液 20 cc に加へた Na_2SO_4 の量 g	pH	沈澱した窒素量 mg
0	4.730	2.68
1.70	4.313	4.85
2.27	4.306	5.00
2.84	4.274	5.35
3.41(1)	4.261	5.50
4.00		5.95
4.54(2)		7.35
5.11		8.10
5.64		8.29
6.25		10.30
6.82(3)		9.18

(1) 半飽和　(2) 2/3 飽和　(3) 飽和



試驗液 20 cc に加へた Na_2SO_4 の量 g

第 1 圖　コイ肉蛋白の Na_2SO_4 による沈澱

である。

試驗温度の 34°C は既にコイ肉蛋白を凝固せしむるに足る高温である爲に、Na_2SO_4 を加へない場合にもかなりの量の蛋白が沈澱した。しかし Na_2SO_4 の添加量の増加に伴ひ沈澱の量も増加し、半飽和點を過ぎるとその増加の割合は急激になり、飽和點に於ては凝固性蛋白の殆ど全部が沈澱する。この關係は丁度 $(NH_4)_2SO_4$ による globulin と albumin との沈澱狀況に類似して居り、コイ肉の食鹽抽出液中に2種の蛋白群が存在することを推定すること出來る。

次に $MgSO_4$ 及び $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ で同様の試驗を行つた。出血致死せしめたコイ肉 100 g に n/10 食鹽水を加へて 500 cc となし、その濾液に同量の醋酸-醋酸曹達緩衝液を加へて試驗液を作つた。その組成は次の通りである。

試驗番號	雌雄別	總重量 g	精肉 重量 g	精肉 百分率%	濾液 100cc 中の窒素 mg	濾液 100cc 中の凝固性窒素 mg	試驗液50cc 中の凝固性窒素 mg
1	♀	775	241	32.4	205.0	130.0	32.5
2	♂	670	182	27.2	174.6	87.0	21.8
3	♂	769	192	25.0	201.2	140.7	35.2

試驗液 50 cc に種々の量の $MgSO_4$ 又は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を加へて 15°C に保ちながら濾過し、沈澱を 50 cc の洗滌液 (n/10 食鹽水に同量の緩衝液と相當量の $MgSO_4$ 又は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を加へたもの)で 2 回に分けて洗滌し、沈澱中の窒素量を測定した。別に沈澱を分け

第 2 表 コイ肉蛋白の $MgSO_4$ による沈澱

試驗液 50 cc に加へた $MgSO_4$ 又は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ の量 g	試驗液の容積 cc	$MgSO_4$ の Mol 數	凝固した窒素 mg	pH (15°C)
(1) $MgSO_4$, pH 4.010～4.638 の場合				
0.0	50.0	0.0	0.0	4.638
1.81	50.49	0.30	7.9	4.395
3.01	50.69	0.49	9.0	4.364
4.21	51.06	0.69	9.2	4.335
5.42	51.20	0.85	9.6	4.270
6.62	51.56	1.07	10.8	4.232
7.83	51.93	1.25	12.0	4.165
9.03	52.06	1.44	13.6	4.115
10.23	52.37	1.62	14.5	4.085
11.44	53.03	1.80	14.7	4.026
12.63	53.13	1.98	15.3	4.010
(2) $MgSO_4$, pH 5.174～6.425 の場合				
0.0	50.0	0.0	0.0	6.425
1.81	50.49	0.30	0.56	5.727
3.01	50.69	0.49	0.75	5.597
4.21	51.06	0.69	0.87	5.513
5.42	51.20	0.85	0.90	5.472
6.62	51.56	1.07	0.77	5.438
7.83	51.93	1.25	0.88	5.335
9.03	52.06	1.44	1.26	5.295
10.23	52.37	1.62	1.91	5.226
11.44	53.03	1.80	2.28	5.210
12.63	53.13	1.98	2.90	5.174

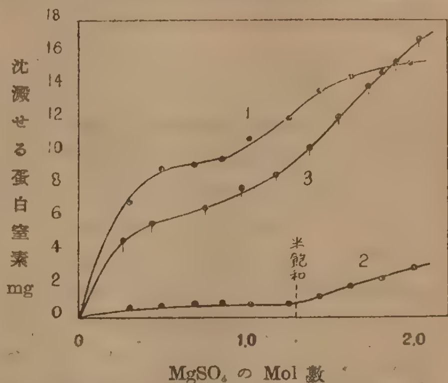
(3) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, pH 3.894～4.594 の場合

0.0	50.0	0.0	0.0	4.594
3.46	51.9	0.27	4.70	4.381
6.92	53.7	0.44	5.70	—
10.39	55.7	0.76	6.70	4.206
13.87	57.7	0.96	7.84	
17.31	59.6	1.18	8.61	4.120
20.80	61.1	1.38	10.25	
24.25	63.4	1.55	12.07	4.041
27.73	64.8	1.73	13.90	
31.19	67.2	1.88	15.33	3.936
34.61	69.0	2.03	16.72	3.894

た濾液中の窒素を定量し、全窒素との差から沈澱の窒素量を計算したが、直接測定の結果と略一致した。また同濾液の一部で pH を測定した。

その結果は第 2 表及び第 2 圖の通りである。

蛋白の濃度及び pH の値に拘らず何れの場合にも Na_2SO_4 による沈澱の場合と同様の段階が見られる。但し Na_2SO_4 の場合には凝固性窒素の殆ど全部が沈澱したに拘らず、$MgSO_4$ の場合には (1) 及び (3) に於ては 1/2、(2) に於ては僅かに 1/7 が沈澱したに過ぎず、また第 2 段曲線が完成されて居らない。Na_2SO_4 の場合には試驗溫度が高く（從つて蛋白の一部は變性したと見られる）、また鹽の濃度も飽和點まで使用したのであるが、$MgSO_4$ の場合は試驗溫度も低く、鹽の濃度も 2/3 飽和までに止められた爲であらう。或は $MgSO_4$ よりも Na_2SO_4 の方が蛋白沈澱力が強いのかも知れない。



第 2 圖　コイ肉蛋白の $MgSO_4$ による沈澱
1. $MgSO_4$, pH 4.010～4.638 の場合
2. $MgSO_4$, pH 6.425～5.174 の場合
3. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, pH 3.894～4.594 の場合

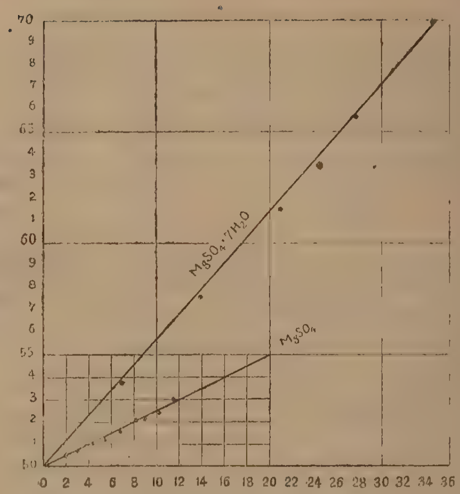
特に (2) の場合には蛋白の沈澱割合が少いが、この場合には蛋白濃度が低く、試驗液の pH 價が他の場合に比して高い。即ち $MgSO_4$ による蛋白の沈澱は試驗液の濃度及び pH 價によつて著しく異る。

(3) の場合は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を試用したのであるが、結晶水のために試驗液の容積が非常に増加した。第 3 圖に見る如く 15°C に於て 50 cc の水に加へられる時、$MgSO_4$ の場合には鹽 1 g に付 1/4 cc の容積増加に過ぎないが、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ の場合には 4/7 cc の増加がある。（この増加の割合は結晶水を考に入れて $MgSO_4$ による容積増加率から計算した結果と一致する。從つて試驗液は著しく薄められ、蛋白の沈澱作用に影響を及ぼして、沈澱曲線の第 2 段階の形を變へたのであらう。何れの場合にも鹽の濃度 (mol 數) は第 3 圖から容積増加率を考慮して計算した。

かくの如く $MgSO_4$ によるコイ肉蛋白の沈澱は種々の條件に支配せられるけれども、その沈澱曲線から推定すればコイ肉中には沈澱域を異にする 2 種の凝固性蛋白群の存在が考へら

れるのである。而してこの事實は第1報[3]及び第2報[4]に於て述べた事實と全く一致し之を裏書するものであつて、魚肉の可溶性凝固性蛋白は FÜRTH[5] の所謂 myosin 及び myogen から構成せられて居ることが明かである。

この2種の蛋白群は Na_2SO_4 又は $MgSO_4$ により沈澱域を異にする故に分別することが出來る。



第3圖 $MgSO_4$ 及び $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を 50 cc の水に溶解した時の容積の增加 (15°C)

要約

魚肉(コイ)の稀薄食鹽水による抽出液に Na_2SO_4, $MgSO_4$ の如き中性鹽を溶解すると抽出液中に存在する蛋白が鹽析せられる。而して鹽類の濃度を種々に變へて試驗すると沈凝曲線が得られるが、その曲線は2段階に分れ、明かに2種の蛋白群の存在が示される。この事實は前報で報告した熱凝固曲線及び脱水率曲線から得られた結果と一致し、2種の蛋白群は FÜRTH の所謂 myosin 及び myogen に相當する。而して2種の蛋白群は沈澱域を異にする故に分別することが出來る。

本研究に於ける實驗の一部は三橋賢二、香川敏郎、大森敏夫、濱側淸の諸氏によつて行はれ、また試料のコイ蒐集には鈴木順氏の御助力を仰いだ。諸氏に感謝の意を表する。(昭和 18 年 9 月 16 日)

文獻

(1) PINKUS: J. Physiol., 27, 1901, 57; PORGES, SPIRO: Beitr. Chem. Physiol. u. Path., 3, 1903, 277; HASLAM: J. Physiol., 32, 1905, 267; HOMER: Biochem. J., 13, 1919, 278; Arch. exp. Path. u. Pharmacol., 20, 1866, 411; MELLANBY: J. Physiol., 38, 1909, 288; HOFMEISTER: Arch. exp. Path. u. Pharmacol., 24, 1888, 247; WIENER: Z. Physiol. Chem., 74, 1911, 29.

(2) HOWE, P. E.: J. Biol. Chem., 49, 1921, 93.

(3) 淸水 亘: 日本水産學會誌, 12, 73.

(4) 淸水 亘: 日本水産學會誌, 12, 103.

(5) FÜRTH, OTTO v: Arch. f. exper. Pharm. u. Path., 36, 1895, 231; Zeitschr. f. physiol. Chem., 31, 1900, 338.

日本水産學會誌第十二卷第四號. 昭和十八年十一月.

漁網染料の防腐效果に就いて

II. 硫化染料の防腐效果の解析

右　田　正　男

(水 産 試 験 場)

On the Efficacy of Net Preservatives.

II. Factors Affecting on Net Preserving Power of Sulphur Colours.

Masao MIGITA

There exists a close relation between net preserving power of sulphur colours and the amount of dye-stuffs fixed (correlation coefficient=0.85). When the dye-stuffs are fixed above 4% or below 1% to the twine, in this experiment, the net preserving power is determined chiefly by the amount of the fixed dye-stuffs; and between these limits effects of differences in anti-septic power and in solubility among the dye-stuffs are notably observed.

緒　　言

漁網染料の防腐效果と染着量との關係は一つの S 字狀曲線を以て表はされるが、染料が異なるとこの曲線の形狀も相對的位置も異つて來るから、漁網染料の防腐效果を比較する場合には必ず染着量を考慮に入れるべきことは第1報に於いて明かにした所である(1)。石炭酸のやうな水溶性の藥劑の場合にも、その濃度と防腐效果との關係に就いて同樣なことがいへる。而して石炭酸水の場合には、單位濃度に對する殺菌力が濃度によつて變るといふことによつて、一應それを說明することが出來る。然るに漁網染料の場合には殺菌力の外に染料の染色的性質によつて受ける影響をも考慮しなければならない。例へば染料の溶解度や染着狀態によつては浸漬中に著量の染料が溶出するものもあり、又染料、絲及染色法の如何によつては、たゞ表面の纖維が染色されるに止まり、內部は殆ど染まつてゐないこともある。又內部まで染色されてゐる場合でも、染料粒子が密に染着されてゐるものと疎なるものとがある。かゝる場合にはたとへ染着量や殺菌力が同一であつても、防腐效果に著しい差異を來すことがある。從つて漁網染料の防腐效果や防腐效果曲線の形狀に差のあるのは、染料の殺菌力の差による場合もあるが、亦耐水堅牢度、染着飽和度、滲透度等、染料の染色的性質の相異に歸し得べき場合も少くない。著者はさきに硫化染料の防腐效果がその色調により大差あることを知つたが(2)各染料の殺菌力及び染色的性質の相異はこれと如何なる關係があらうか。本篇は此等の點を出來る限り明かにし、漁網染料の防腐作用の機構を窺知する目的を以て、再び色調を異にする一群の硫化染料の種々の濃度に於ける防腐效果を比較してその結果の解析を試みたものである。

---

(1) 右田正男: 本誌, 11, 153-158 (昭 17).

(2) 右田正男・花岡資: 水產試驗場報告, 11, 1-37 (昭 16).

各種硫化染料の防腐効果

供試絲 60番手2號綿絲

供試染料 主要供試染料及染料の溶解に用ひた硫化ソーダの量は第1表に、追加實驗に用ひた染料6種は第7表に示す。但し硫化ソーダは結晶を用ひ、その量は染料に對する倍數を以つて示してある。

第1表 供試硫化染料

染料番號		染料名	硫化ソーダ添加量	符號
1	黒色系統	Teisen sulphur black BX	1	✱ 黒 BX
2		Teisen sulphur black BRX	1	● 黒 BRX
3	褐色系統	Asathio brown R powder	0.6	③ 褐 Rp
4		Asathio ·'ark brown D	2	④ 褐 D
5		Asahi brown TRR	1.5	⑤ 褐 TRR
6		Sulphur red brown 5R conc.	2	⑥ 褐 5R
7	柿色系統	Nissen khaki GG	2	⊖ 柿 (日)
8		Teisen khaki GG	2	⏀ 柿 (帝)
9	橙	Asathio orange OA	2	☼ 橙 OA
10	綠色系統	Asathio yellow olive GB	2	△ 綠 GB
11		Asathio olive RK	1.5	▵ 綠 RK
12		Nissen olive B conc.	2	▲ 綠 B
13		Nissen brilliant green GG	1	◬ 綠 GG
14	青色系統	Teisen indigo R conc.	2	◎ 青 R
15		Indogene blue 4R conc.	1	◘ 青 4R
16		Indogene blue RS	0.8	⊙ 青 RS

本文に於いて供試染料及染色條件を簡單に示すために上表の符號を以つて染料名を、又染液濃度を（ ）の右下に示すことにした。例へば（黒 BX）$_{2.5}$ とあるは2.5%のサルファ•ブラック BX を含む染液を以て染色したものである。

染色法 100cc 中に夫々 1.0, 1.5, 2.0, 2.5g の染料と適量の硫化ソーダ（第1表參照）を含む染液を作り、これを夫々絲の15倍（絲1gに對し15cc）宛とり、豫め二回白煮した絲を30分間煮染しそのまゝ30分放冷したる後、輕く絞り20分間空氣に曝して染料を酸化し固定せしめる。次にこれを水中に於て振り動かし2~3回水を替へて濯ぎたる後風乾す。

浸漬試驗の結果 前報[2]の方法により防腐效果を比較した結果を染液濃度別に有效日數を以て表はすと、第2表の如くなる。

これに明かな樣に各種硫化染料を同一條件の下に於て染色した場合、その防腐效果には著しい相異があり、防腐效果極めて小さく漸くカツチ程度に過ぎない褐 Rp, 褐 5R の如きものから、綠 B, 柿(日), 綠 GB の如くカツチの3倍乃至4倍以上の防腐效果を示すものもある。又同一染料に就いて染液濃度と防腐效果との關係を見ると、大體次の5種の型がある。

i) 染液濃度が增しても防腐效果の增加なきもの。 例：褐 5R（第1圖⑥）

ii) 染液濃度の小さい所では、染液濃度が增しても防腐效果は殆ど增加しないが、濃度

の大きい所では著しく防腐効果の増加するもの。 例：綠 GB (△), 橙 OA (☆)

iii) 染液濃度の小さい所では、染液濃度の増加によつて防腐効果は著しく増すが、濃度の大きい所では防腐効果が殆ど増加しないもの。 例：綠 GG(▲), 褐 TRR (⑤)

iv) 染液濃度の増加と共に防腐効果も増加するが、その増加率は染液濃度が大きくなるに從つて減少するもの。 例：綠 B (▲), 黑 BRX (●)

v) 防腐效果の増加率は中位の染液濃度に於いて大きく、それより染液濃度の大又は小なるときは小さいもの。 例：綠 RK (△)

第 2 表　硫化染料の防腐效果
(供試絲の有效日數　日)

染料		染液濃度 (%)			
		1.0	1.5	2.0	2.5
黑	BX	26	29	30	33
	BRX	11	20	22	24
褐	Rp	10	8	11	13
	D	11	14	17	16
	TRR	22	37	35	40
	5R	12	12	13	13
綠	GB	36	38	41	57
	RK	19	24	36	37
	B	37	50	56	59
	GG	19	28	30	29
橙	OA	34	35	42	55
柿	GG (日)	38	40	50	57
	GG (帝)	21	37	37	41
青	R	30	40	41	51
	4R	11	13	16	30
	RS	10	18	14	15

素絲 8 日, カツチ 13 日

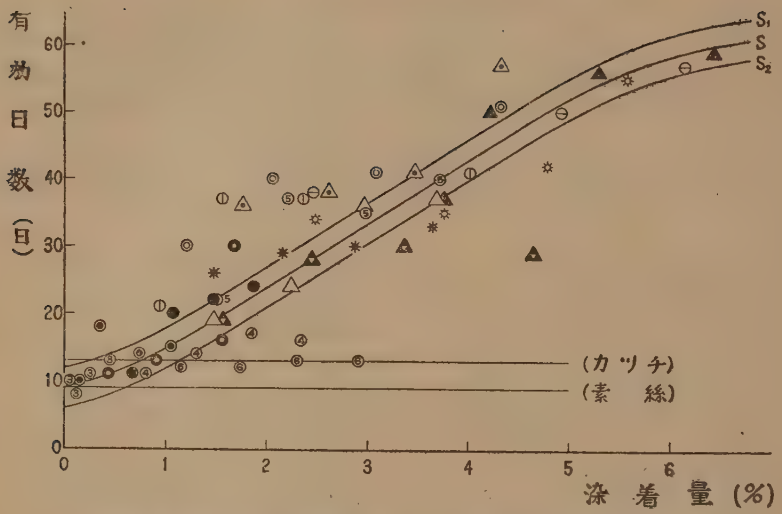
第 3 表　硫化染料の染着量
(絲に對する%)

染料		染液濃度 (%)			
		1.0	1.5	2.0	2.5
黑	BX	1.47	2.14	2.88	3.62
	BRX	0.68	1.07	1.48	1.88
褐	Rp	0.04	0.11	0.25	0.45
	D	0.80	1.30	1.84	2.37
	TRR	1.50	2.21	2.97	3.71
	5R	1.15	1.73	2.30	2.91
綠	GB	1.75	2.59	3.46	4.30
	RK	1.47	2.21	2.95	3.72
	B	3.67	4.19	5.28	6.41
	GG	1.58	2.43	3.35	4.62
橙	OA	2.47	3.76	4.77	5.55
柿	GG (日)	2.46	3.72	4.91	6.15
	GG (帝)	0.92	1.55	2.37	3.39
青	R	1.21	2.05	3.08	4.31
	4R	0.42	0.90	1.55	1.67
	RS	0.15	0.35	0.72	1.06

實驗結果の解析

染着量と防腐效果との關係　各染色絲に染着された染料の量を見ると第 3 表に示す如く、褐 Rp の 0.04% から綠 B の 6.4% に至るまで染料によつて著しい相異がある。依つてこの染着量の差が防腐效果の相異にどの程度の關係があるかを見るため、各供試絲の有效日數を縱軸に染着量を横軸にとつて、第 2 表及第 3 表の結果を圖示すると第 1 圖の如くなる。

第 1 圖に於ける各點の撒布度は中間に於ては大きい所もあるが、大體に於いて染着量が大きくなると明かに防腐效果も大きくなり、染着量の極めて小さい所に防腐效果の大きいものはなく、防腐效果の著しいものに染着量の小さいものはない。兩者の相關關係を見るに、その回歸直線は直線に近く、相關係數は +0.85 となる。卽ち少數の例外を除けば、染着量が大きくなれば、防腐效果も亦大きくなることを示してゐる。しかも第 1 圖の各點の配置を見



第 1 圖　硫化染料の染着量と有效日數との關係（符號は第 1 表參照）

ると、種々の硫化染料を一括して見た場合にも、防腐效果と染着量との關係は個々の染料の防腐效果曲線に於けると同樣大體一つの S 字狀型の曲線（第 1 圖 S）を以て表はし得るやうに思はれる。この曲線は平均的に見て種々の硫化染料の防腐效果が染着量によつて如何に變るかを示すものであつて、硫化染料の **標準防腐效果曲線** と稱すべきものである。即ち硫化染料の防腐效果と染着量との關係は、單に平均的に見て染着量の大きいものは防腐效果も大きいといふ定性的なものに止らず、勿論例外も少くないが一定の染着量をもつてゐるものはほゞ一定の防腐效果を示すと云ふ定量的に近いものと見る事が出來る。

染料の防腐效果を論ずる場合に染着量を考慮に入れねばならぬことは前報に於いて明かにした所である。然るに硫化染料は一定の染着量の場合にはほぼ一定の防腐效果を示すものが多いのであるから、硫化染料の防腐效果を解析する場合には、特に標準の防腐效果と比較した値に就て論ずるのが都合のいゝやうに思はれる。そこでこの値を **比防腐效果** と名付けると、標準の防腐效果のものはその値 1、標準以上のものは 1 より大、標準以下のものは 1 より小となる。第 2 表の有效日數の値には少くとも ±3 日の誤は免れないから、第 1 圖の標準防腐效果曲線 S の上下に 3 日宛平行移動せしめて曲線 S_1 及 S_2 を作りこの間に在るものは標準の防腐效果を示すものとすれば、圖上の各點は第 4 表の如く 3 群に分たれる。

第 4 表

比防腐效果	頻　度
1	35 (37*)
>1	18 (16*)
<1	11

第 4 表は全供試染色絲に就いては標準の有效日數を示すものが過半を占めてゐることを示してゐるが、個々の染料に就いて見ると、第 2 表に示す如くその防腐效果は染液濃度によつて著しい變

* (青 RS)1.5, (青 4R)2.5 の 2 例は圖上では高準區に屬してゐるが、夫々の染料の防腐效果曲線から考へると明かに、實驗の誤で當然標準區に入るべきである。

化がある。殊に比防腐效果が實驗の範圍内（染液濃度 1.0〜2.5%）に於いて染液濃度に關せず一定のものは極めて少く、標準の防腐效果を示す褐 Rp（③），青 RS（⊙），青 4R（○）(3)，の外にはなく、一般に染液濃度が高くなると比防腐效果の下るものが多い。

例へば綠 GG（▲），褐 D（④）に於いては比防腐效果は 1 から <1 に、柿(帝) ① に於いては >1 から 1 となり、黑 BX（✱）に於ては低濃度では >1，中間濃度に於ては 1 となり高濃度で <1 となつてゐる。又青 R(◎) は常に標準以上、褐 5R（⑥）は常に準標以下の防腐效果を示してゐるが、その比防腐效果は前者は >1、後者は <1 の範圍に於て染液濃度の增加と共に減少してゐる。特に異例と思はれるのは橙 OA（☼），綠 GB（△），綠 B（▲）であつて、橙 OA は低濃度及高濃度では比防腐效果 1，中間の濃度で <1 となる。綠 GB の比防腐效果は常に 1 より大きいが、その範圍で橙 OA と同じ傾向が見られる。綠 B は大體 1 に近い比防腐效果を示すが、中間濃度に於ては明らかに 1 より大きい所が認められる。黑 BRX（●）に於ても大體これと同じ傾向が認められる。

この樣に比防腐效果が染液濃度、從つて染着量によつて異なるのは、主として實驗の範圍内に於ける夫々の染料の防腐效果曲線の形狀及び標準防腐效果曲線に對する相對的位置が異るためである。

防腐效果曲線を決定する要因　石炭酸水のやうな水溶性防腐劑の防腐效果曲線（防腐效果−濃度曲線）を解析する場合には、單に單位濃度に對する防腐力を考へればいゝが、漁網染料の場合には、この外染料の染色的性質を考慮しなければならない。漁網染料の防腐作用には染料の毒性により直接細菌を殺し或はその發育を阻止する作用と、纖維を被覆し細菌との接觸を妨げ間接に細菌の作用を防ぐ作用とが考へられる。この間接の防腐作用に與るものは、染料の滲透度、染料粒子の染着狀態の密疎等の染色的性質である。本實驗に於いては 60 番手 2 號といふやうな極めて細い絲を用ひたのであるから、絲は内部の纖維まで完全に染色されてゐるとして滲透度の影響は無視して差支へない。從つて最も重要と考へられるものは、細菌の作用に對する抵抗に與るものとしては殺菌力と染着狀態の密疎であつて、染着量に影響を及ぼす要因としては、浸漬中除去される染料の量である。然るに硫化染料の殺菌力は直接これを比較し難く、又染着狀態の密疎に就いては、試みに二三の染色絲をほぐし、その纖維を顯微鏡下に觀察したが差異を認められなかつた。然し染着狀態の密疎は細菌の大さの次數(order)で定められなければならぬから、この程度の檢鏡の結果を以て染着狀態の密疎を云々することは出來ない。即ち殺菌力と染着狀態の密疎とは直接間接の別はあるが、その作用は何れも細菌に對する抵抗であり、且何れもその大さを直接簡單に比較し得ないのである。そこで兩者を一つにして**細菌に對する抵抗力**（抗菌力）なるものと考へ、先づ直接比較し得る要因である染料の溶出度を測り、その結果と防腐效果とからこれを推定することにした。

溶出度　供試染色絲中には水中に浸漬されると、染料が溶出し周圍の水を著しく着色するものがある。そこで染着量と溶出量とを次の如くして測定し、溶出度（溶出量/染着量）を求めた。

染液濃度 2.5% の各染色絲を 2 組宛作り、その 1 組に就いては染着量を、他の 1 組については溶出量を何れも窒素の形で測定する。即ち染色絲中の窒素量から、染料を加へず硫化ソーダのみを以て處理した素絲中の窒素量を減じ染着量を求める。

(3)　青 4R の比防腐效果は大體 1 であるが、高濃度では幾分減少の傾向が見える。

溶出量を測るには、供試絲をトルオールを以て殺菌した水中に浸漬し時々靜かに攪拌し、浸漬後 2, 4, 7, 14, 21 日毎に水層の着色狀態を觀察し、着色したものは水を換へ、換へた水は夫々保存しおいて最後にこれを KJEHLDAL 法で分解し、NESSLER 法で定量す。

供試染料の溶出度及水層の着色狀況は第 5 表 A に示す通りである。

第 5 表 (A) 硫化染料の溶出度

染料		溶出度 (%)	溶出狀況
黒	BX	14.8	2 日間に殆ど全部溶出し 9 日以後水層に着色なし
	BRX	27.3	2 日間に大部分 4 日間に殆ど全部溶出し 13 日以後水層に着色なし
褐	Rp	72.3	2 日間に大部分 4 日間に殆ど全部溶出し 22日後も極微ながら水層着色す
	D	36.4	2 日間に大部分 5 日間に殆ど全部溶出し 20日後も極微ながら水層着色す
	TRR	0	溶出なし
	5R	20.0	3 日間に大部分 11 日間に殆ど全部溶出し 20 日後も極微ながら水層着色す
綠	GB	0	溶出なし
	RK	4.1	2 日間に殆ど全部溶出し 13 日以後水層に着色なし
	B	3.9	4 日間に殆ど全部溶出 但最初の日間は殆ど不溶
	GG	42.9	4 日間に大部分 15 日間に殆ど全部溶出し 22 日後も極微ながら尚着色す
橙	OA	0	溶出なし
柿	GG (日)	4.8	2 日間に殆ど全部溶出し 9 日以後水層に着色なし
	GG (帝)	0	溶出なし
青	R	6.5	2 日間に殆ど全部溶出し 5 日以後水層に着色なし
	4R	18.5	2 日間に大部分 5 日間に殆ど全部溶出し 13 日以後水層に着色なし
	RS	0	溶出なし

上表を見ると苟くも染料といはれるものゝ溶出度としては、大き過ぎると思はれるものがかなりあるが、これは第一に染液濃度が極めて大きいためである。普通の實用的染色に於ては被染物に對し 10% 前後、多くて 20% の染料を用ひるに過ぎないのを、本實驗では 40% 近くまで用ひてゐる。從つて纎維に結合せずたゞ表面に附着してゐる染料粒子が相當存在してゐるものもあるに相違ない。第二に染料によつては最適條件によつて染色されてゐないためである。例へば供試染料の中には染色に際して食鹽や炭酸ソーダの添加を必要とするものもあらうが、最も簡單な同一條件の下に染色するために、何れも省かれてゐる。第三に水洗を完全にしてゐないため、たゞ附着してゐるだけで眞に綿纎維と結合してゐない染料粒子が充分除かれてゐないことも考へられる。かゝるものは何れも脱落し易く、見掛け上大きい溶出度を示すやうになる。

黒 BX, 柿 GG (日), 青 R のやうに短時日に溶出作用が終り、以後水層の着色が見られぬものは主として纎維に眞に收着されず、たゞ表面に附着してゐた粒子が除かれたもので、褐 Rp, 褐 D の如く最後まで水層の着色が認められるものは、表面に附着した粒子が脱落するばかりでなく、一度收着された染料が溶解して水中に入る場合もあるかも知れない。

第 5 表の結果は染色濃度 2.5% の染色絲に就いて得られたものであるが、他の染液濃度の場合にも定性的には全くあてはまるものと見て差支へあるまい。そこで供試染料を本實驗の狀況下に於ける溶出度によつて定性的に分類すると第 5 表 (B) の如くなる。

細菌に對する抵抗力　水中に全く溶出しないか又は微かに溶出するに止まる染料の防腐效果を決定するものは、本實驗の條件の下では前に述べたやうに殺菌力と被覆力とによつて發揮される染料の細菌に對する抵抗力であると考へられる。從つてかくの如き場合には防腐效果の大小は直ちにこの抵抗力の大小を表はすものと見ることが出來る。又水中に溶出し易い染料の場合でも、染着量、溶出度、防腐效果の三者を照合することによつて、細菌に對する抵抗力を大體推定することが出來る(後述)。

第 5 表(B)　硫化染料の溶出性

溶出性	染料
不溶	褐 TRR, 綠 GB, 橙 OA, 柿(帝), 靑 RS
難溶	綠 RK, 綠 B, 柿(日), 靑 R
可溶	黑 BX, 靑 4R, 褐 5R
易溶	黑 BRX, 褐 D, 綠 GG
極めて易溶	褐 Rp

細菌に對する抵抗力を示すに當つて標準を何れに選ぶかは全く隨意であるが、こゝでは標準防腐效果と關係を持たせて、水に不溶又は難溶であつて標準の防腐效果を示すやうな染料の抵抗力を標準とすることにした。從つて“標準の抵抗力”は、標準防腐效果に於けると同樣、一定不變のものではなく、その値は染着量が大きくなるに從つて大きくなることは言ふまでもない。

今第 1 圖及第 5 表(B)から各染色條件に於ける供試染料の抗菌力を見ると第 6 表(A)の如くなる。

第 6 表 (A)　硫化染料の抗菌力

抗菌力	溶出性	防腐效果	染色條件
標準	不溶	標準	(褐 TRR) 1.0, 2.5, (橙 OA) 2.5, (柿(帝)) 2.5, (靑 RS) 1.0~2.5
	難溶	〃	(綠 B) 1.0, 2.0, 2.5, (綠 RK) 1.0~2.5, (柿(日)) 1.5~2.5
標準以上	不溶	標準以上	(綠 GB) 1.0~2.5, (柿(帝)) 1.0~2.0, (橙 OA) 1.0
	難溶	〃	(綠 B) 1.5, (柿(日)) 1.0, (靑 R) 1.0~2.5
	可溶	〃	(黑 BX) 1.0
	〃	標準	(黑 BX) 1.5, (靑 4R) 1.0~2.5
	易溶	標準以上	(黑 BRX) 1.0
	〃	標準	(黑 BRX) 1.5~2.5, (褐 D) 1.0, 1.5, (綠 GG) 1.0, 1.5
	極易溶	〃	(褐 Rp) 1.0~2.5
標準以下	不溶	標準以下	(橙 OA) 1.5, 2.0

(靑 RS) 1.5, (靑 4R) 2.5 は前にも記した樣に各染料の防腐效果曲線から考へて當然標準防腐效果を示すべきであるからそのやうに取扱つた。

可溶以上の溶出性を示し、標準以下の防腐效果を示す $(黑\ BX)_{2.5}$, $(褐\ D)_{2.0, 2.5}$, $(褐\ 5R)_{1.0\sim2.5}$, $(綠\ GG)_{2.0, 2.5}$ に就いては、第 1 圖及第5 表 (B) から直ちに抗菌力を比較することは出來ないが、次のやうにしてその大體を推定することが出來る(第 6 表 B)。

$(黑\ BX)_{2.5}$ は染着量 3.6% にして易溶性の部分は約 15% である。從つて浸漬後直ちに溶出作用が完了するとすれば[(4)]、$(黑\ BX)_{2.5}$ は染着量 3% にして水に不溶、抗菌力自己と等しい染料と大體同じ防腐效果を示すものと考へてい丶。然るに染着量 3% に對する標準防腐效

(4)　溶出作用が浸漬後直ちに完了することはないが、數日中に殆ど完了するから上記のやうに假定しても抗菌力を大體推定するには差支へない。

果は有効日數にして 33 日で、(黒 BX)$_{2.5}$ の有效日數と全く同じであるから、(黒 BX)$_{2.5}$ は大體標準の抗菌力を有するものといふことが出來る。

同樣にして (褐 5R)$_{2.5}$ は水に不溶にして、染着量 2.3% の染料と大體同じ防腐效果を示す筈である。然るに (褐 5R)$_{2.5}$ の有效日數は 13 日であつて、染着量 2.3% の標準防腐效果 23 日に比べて遙かに小さい。卽ちその細菌に對する抵抗力は標準以下である。

(綠 GG)$_{2.0}$ 及 (綠 GG)$_{2.5}$ は夫々染着量 1.9%(5) 及 2.5% にして水に不溶な場合の防腐效果に等しい。而してこの二つの染着量に於ける標準防腐效果は 22 日及び 29 日であつて、(綠 GG)$_{2.0}$ は 30 日、(綠 GG)$_{2.5}$ は 29 日であるから、前者は標準以上、後者は標準の抗菌力を有するものと云ふことが出來る。

(褐 D)$_{2.0}$(5) は同樣にして標準、(褐 D)$_{2.5}$ は標準以下の抗菌力を有す。

第 6 表 (A) 及 (B) の各例の統計をとると、標準の殺菌力のもの 23, 標準以上 34, 標準以下 7 となり、標準以上のものが過半を占めてゐる。然るに防腐效果から見ると第 3 表に示したやうに標準のものが大多數を占めてゐる。このことは各染料の防腐效果を決定する要因として抗菌力以外に染料の溶出度が影響してゐるもののあることを示すものと考へられる。

第 6 表 (B)

抗菌力	染色條件
標準	(黒 BX)$_{2.5}$, (褐 D)$_{2.0}$, (綠 GG)$_{2.5}$
標準以上	(綠 GG)$_{2.0}$
標準以下	(褐 5R)$_{1.0\sim2.5}$, (褐 D)$_{2.5}$

各染料の抗菌力が一般に染着量によつて異なることも第 6 表に明かに見ることが出來る。殊に橙 OA などについては甚だ複雜な變化が見られる。水に不溶又は難溶なる染料の防腐效果は本實驗の狀況の下では專ら細菌に對する抵抗力によつて決定されるのであるから、第 5 表 (B) の褐 TRR 以下青 R に至る 9 種の染料の防腐效果曲線は直ちに抗菌力と染着量との關係を示すものである。溶出度の大きい染料では、抗菌力—染着量曲線は夫々の防腐效果

第 7 表

	染料	符號	有效日數 (日)	染着量 (%)	溶出度 (%)	抗菌力
黒	Sulphur black RX	黒 RX	9	2.5	14.6	なし*
褐	Teisen sulphur brown R conc.	褐 R	11	1.5	22.8	標準以下
	Asahi brown TG	褐 TG	4**	1.9	0	
	Asathio cutch O	褐 O	50	5.2	0	標準
柿	Sulphur khaki GNN	柿 GNN	38	4.0	0	標準
青	Asahi new blue BL conc.	青 BL	9	3.1	11.1	なし

素絲 9 日　　カッチ 13 日

* 黒 RX と青 BL の抗菌力は溶出度、染着量、有效日數の三者を照し合せ、前記の褐 5R に於けると同樣の方法によつて推定した。

** 染色絲の方が素絲より壽命が短い。追試の結果も同樣に出てゐる。

(5) 染色濃度が 2.5% より少い場合にも、第 5 表 (A) の溶出度を有するものと假定する。

曲線よりも上方に位すべく、そのずれの程度は溶出度の大きいものほど大きいわけである。

追加實驗　尙上記の外6種の硫化染料について染色濃度 2.5% の場合に就いてのみ上記と同様な實驗を行ひ、第 7 表に示す様な結果を得た。

實驗結果の考察

供試染料の防腐效果をカツチを標準にして四階級に分け、本實驗の狀況の下に於いて、カツチの 4 倍以上の防腐效果を有するものを大、2 倍以上 4 倍以下を中、カツチと同程度乃至 2 倍以下を小、カツチ以下素絲と同程度を無とし、染着量、抗菌力、溶出度の三者が防腐效果の決定に如何なる意義を有するかを吟味すると次の様になる。

1. 防腐效果を大ならしめてゐる條件は染着量 4.0% 以上、溶出度 0 又は微で、且標準又はそれ以上の抗菌力を有することである。

　例　(綠 B)$_{1.5\sim2.5}$, (橙 OA)$_{2.5}$, (柿(日))$_{2.0,\ 2.5}$, (綠 GB)$_{2.5}$, (靑 R)$_{2.5}$,

2. この三つの條件の中、その一つでも缺けると他の二つの條件は備はつてゐても防腐效果は大となり得ない。

　(2.1)　染着量の 4.0% 以下なる場合。但し抗菌力標準又はそれ以上、溶出度 0 又は微。

　例　(靑 R)$_{1.0\sim2.0}$, (柿(日))$_{1.0,\ 1.5}$, (柿(帝))$_{1.0\sim2.5}$, (綠 B)$_{1.0}$, (褐 TRR)$_{1.0\sim2.5}$, 等。

　(2.2)　抗菌力の劣る場合。但し染着量 4.0% 以上、溶出度 0 又は微。

　例　(橙 OA)$_{2}$

　(2.3)　溶出度の大なる場合。但し染着量 4.0% 以上、抗菌力標準。

　例　(綠 GG)$_{2.5}$

3. 防腐效果の甚だ小なるか、又はこれを全く缺く場合にもいろいろある。

　(3.1)　抗菌力を缺くときは、他の條件の如何に關せず防腐效果がない。浸漬中に於ける絹絲の腐朽は細菌の作用によるものであるから蓋し當然である。

　例　(靑 BL)$_{2.5}$, (黑 RX)$_{2.5}$

　但し殺菌力を缺くためか、被覆力の劣るためかに就いては何もいふことは出來ない。

　(3.2)　染着量 1% 以下の場合には他の條件の如何に關せず防腐效果は甚だ小さい。

　例　(靑 RS)$_{1.0\sim2.5}$ (抗菌力標準[6]、溶出度 0)

　(3.3)　染着量は 1% 以上でも、他の二つの條件が劣るときは、防腐效果小さい。

　例　(褐 5R)$_{2.5}$, (褐 D)$_{2.5}$, (褐 R)$_{2.5}$

　染着量は夫々 2.9, 2.4, 1.5% であるが、溶出度は夫々 20, 36, 23% で、且抗菌力は何れも標準以下である。

4. 細菌の作用を助成すると思はれる異例。

---

(6)　實驗結果の解析に當り抗菌力の標準を選ぶに、水に不溶にして標準の防腐效果を示す染料が有すると推定される抗菌力を以てした。然るに染着量の甚だ小さい所では標準の防腐效果も極めて小さく、染着量 2% にして初めてカツチの約 2 倍の防腐效果に相當してゐる。從つてカツチの 2 倍以下の防腐效果を小とすると、染着量 2% 以下のとき標準の抗菌力を持つてゐるといふことは、防腐效果を發揮する上にあまり意味がないわけである。

例 褐 TG (第 7 表)。この染料は特に異例といふべきで、別に行つた實驗に於いてもこの染料を用ひた 2 例は何れも同様な結果を示してゐる。この染色絲は水中に於いて素絲よりも腐朽が早い。然るに染色直後の絲は素絲と同程度の抗張力を有し、又これを 60°C の恒溫空氣浴中に 15 週間放置するも抗張力の 1 割を減ずるに過ぎず、43 週間後も尙 7 割を保有してゐる。又トルオールを含む飽和水蒸氣(常溫)中では 4〜5 ケ月間全く抗張力の減少が認められない。即ちこの染色絲が水中で素絲より早く腐朽したのは、細菌の作用を助成したためと思はれる。

結 論 及 摘 要

色調の異なる硫化染料 16 種の 1.0, 1.5, 2.0, 2.5% 溶液を以て綿絲を染色した場合の防腐効果を檢べると共に、染着量及染色絲より水中に溶出される染料の量を測定し、更に染着量溶出度、腐防効果の三者より、各染料の細菌に對する抵抗力(殺菌力による直接の作用及被覆力による間接の作用の綜合結果)を推定し、硫化染料の防腐効果を決定する要因を吟味した。

本實驗の狀況の下では、供試染料は染着量が同一ならば何れもほゞ同程度の防腐効果を示すものが多い。從つて染着量の小さい染料に防腐効果の大きいものなく、染着量の大きい染料に防腐効果の甚だ小さいものもない。兩者間の相關係數 0.85。

染着量 1% 以下及 4% 以上の場合には、明かに染着量が染料の防腐効果を決定する第一の要因となつてゐるが、その中間の所では、細菌に對する抵抗力若くは溶出度の影響が強く現はれてゐる。

防腐効果の大きいためには、染着量、溶出度、細菌に對する抵抗力の三要素が一定の條件を滿すことが必要であつて、その中の一つでも缺けると防腐効果の大なることを望むことは出來ない。三つの中二つの條件が缺けるか、染着量が 1% 以下になると防腐効果は甚だ小さくなる。

硫化染料の中にはニユー•ブリユー BL コンク、サルフア•ブラツク RX の如く細菌に對する抵抗力を全く缺くと思はれるものもあり、又ブラウン TG の如く細菌の作用を助成するらしく、染色によつて却つて浸水中絲の壽命の短くなるものもある。

日本水産學會誌第十二卷第四號．　昭和十八年十一月．

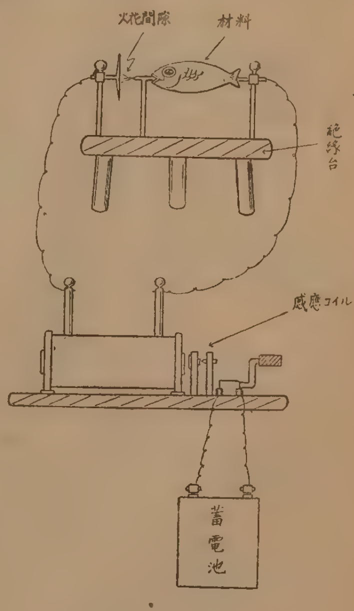
魚肉の腐敗速度に及ぼす高電壓（電撃）の影響*

山　村　彌　六　郎

（福島縣立小名濱水產學校）

電氣を利用する魚肉の殺菌乃至腐敗防止法に關しては、橋本[1]の罐詰の電氣殺菌法、東京府水産試驗場[2]の超音波による魚貝類の淨化試驗、源生・横田・前野[3]の超短波による殺菌法等があり、夫々成績を擧げてゐるが、著者は曩に鹿野[4]と共に電撃を魚體に作用させた場合に防腐效果を呈するや否やに就いて豫察的實驗を行つた。即ち、魚に電撃を與へて殺せば死後强直が早く且つ著しく現はれ、其の持續時間も長くなる——魚體硬度を測定して——ことを見たのであるが、單に魚體硬度の測定のみでは、果して肉質の分解の程度が之に伴つてゐるかどうかに就いては疑問であつた。今回は既に生命を失ひたる一個の魚肉片を使用し、之に感應コイルを用ひて斷續的直流高電壓を作用せしめ、其の腐敗程度の差異を分解生成物の化學分析によつて比較研究したので其結果を玆に報告する。

實驗第一　魚肉は電氣の良導體なる故、感應コイルの兩方の端子を直接魚體に接觸したのでは、兩端の電位差は直ちに零となり魚體に電壓を加へる事は出來ない。因つて第１圖に示す如く感應コイルの二次回路中に魚體を挿入し火花間隙を殘す事とした。今一次回路を閉づるときは斷續的に火花放電が起つて、相當高壓の電流が魚體內を通過するであらう、而して電氣火花は尖端の極から平板の極の方へのみ飛ぶから二次回路の電流は整流されて直流となる。又火花間隙を調節すれば魚體に加はる電壓も亦種々に變るであらうと考へて實驗を行つた。兩端子間の電位差は計ることが出來なかつたが、火花間隙 1cm 毎に約１萬ボルト位と推定される。魚肉の分解の目安としては魚肉 100 g 中に含まれるアンモニア量 (mg) を以てし、アンモニアの定量は魚肉約 5 g を 0.1 g 迄の精度で秤取し、これに 10% 醋酸及び硫酸ソーダ結晶を飽和する迄加へて蛋白質を凝固せしめて除去したる後、濾液に 10% 炭酸カリ液を加へてアルカリ性となし、約 40°C に加熱しつゝ其際遊離揮發し來るアンモニア及びアミンを 1/20 規定硫酸中に吸引捕集し、



第　1　圖

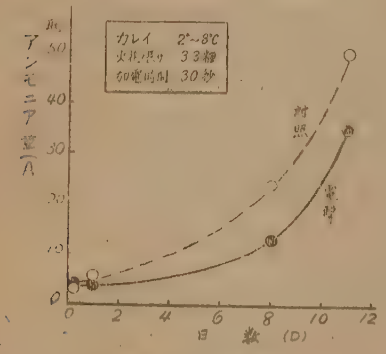
* 本研究は實業教育振興中央會より補助を受けて小濱水產學校に於て行つたものである。

(1)(2)(3)　水產と電氣：　應用電氣資料調査委員會編，昭和 18 年，76〜86.

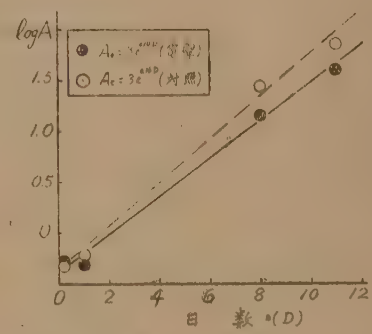
(4)　鹿野捷爾・山村彌六郎：　魚肉の腐敗の速さに及ぼす電擊の影響(豫報)．日・水・會・誌，6 (4)，1937，185.

これを 1/20 規定苛性ソーダにて滴定算出した。實驗の結果は第 2 圖から第 5 圖迄示す如くである。

第 2 圖は任意の電壓、任意の時間電流を通じたものと通じないものとの比較で、これによつて見る通りアンモニアの分解生成速度は電壓を加へたものの方が加へないものに比して幾分遲くなつてゐることがわかる。



第 2 圖



第 3 圖

今、魚肉中に於けるアンモニア量 (A) の初期の増加は大體次式

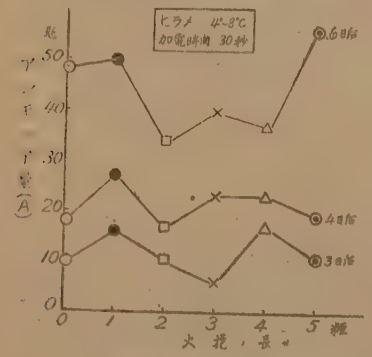
$$A = A_0 e^{KD}$$

——こゝに A_0 は最初のアンモニア量、D は日數、K は分解速度係數、e は自然對數の底——に從ふものと考へて、兩邊の對數をとり分解速度係數(の値)を求めて見るに (第 3 圖)

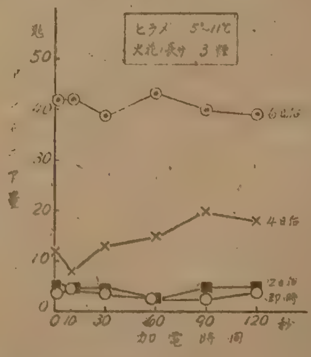
$$A_e = 3e^{0.14D} \text{ (電擊)}$$

$$A_c = 3e^{0.16D} \text{ (對照)}$$

の如くなり、K の値は電擊せるものが 0.14 對照が 0.16 となつた。即ち $K_e < K_c$ である。



第 4 圖



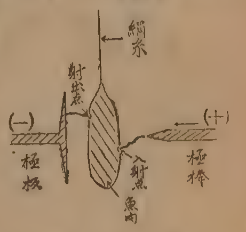
第 5 圖

第 4 圖は火花の長さ卽ち魚肉に加はる電壓を色々に變へたもので、1, 2, 3, 4 及び 5 cm に對する分解の程度を示したものである。加電時間はいづれも 30 秒であつた。これによつ

て見るに火花の長さによつて分解速度に幾らか差異あるものの如く 2 及び 3 cm のものが 1 及び 5 cm の火花に比して分解速度は小さいやうである。第 5 圖は火花の長さを一定にして加電時間を種々に變へた場合であつて、即ち分解の割合を加電時間別（0, 10, 30, 60, 90, 120 秒）に示したものである。これによつて見れば、時間別には分解の初期に於ては殆んど影響がないが、4 日後に至ると可なり分解の遅速が現はれ、6 日後に至ると分解程度は再び略同等となる。この時は最早いづれも甚だしく腐敗が進んでゐた。倘電壓をかける際可なり著しいオゾン臭が感ぜられた。

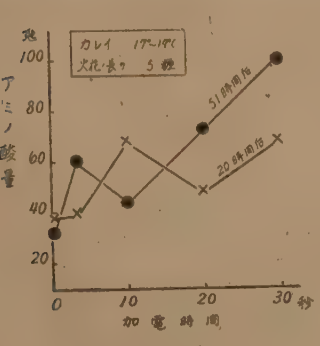
實驗第二　魚肉を直接電氣火花に擊たしめて、その影響を見るために第二の實驗を行つた。

新鮮なる魚肉を 10 瓦宛の小片に切斷し、絹絲にて第 6 圖の如く感應コイルの兩極間に吊し 5 cm の火花電流を夫々時間を變へて 5, 10, 20‥‥ 秒の如く浴びせ、別に電壓を加へないものを對照として各ゝ廣口共栓瓶に入れて貯へ同じ温度條件の下でアミノ酸の變化をフオルモール滴定法により測定した。兩極間の距離 3 cm の場合についても同樣の實驗を行つた。

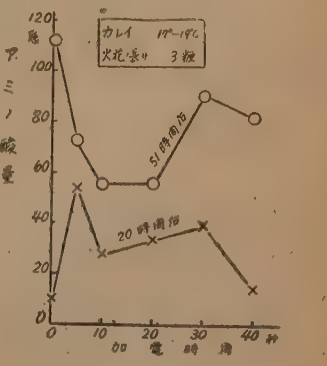


第　6　圖

極棒より出た火花電流は魚肉に入り魚肉を透過して極板に入るこの際火花電流の通路は魚肉によつて概して圖の如く曲げられる。そして火花の魚肉に入る點——入射點——は一度入つてしまへば變らないが、火花が魚肉から出て行く點——射出點——は、唯一つのこともあり、數個に分れることもあり、上下に振動することもある。概して 5 cm の場合は 1 個で 3 cm の場合は數個であつた。又この際オゾン臭を發し、入射點は瞬時にして焦げてくるのが認められた。併し魚肉の入射點以外の部分は幾らか水分が少くなるやうであるが凝固するには至らない。絹絲を上下に動かして入射點の位置を變へ電流が可及的平均に魚肉内に流布するやうにした。



第　7　圖

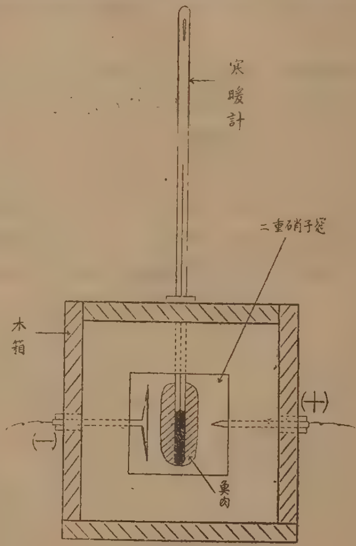


第　8　圖

實驗の結果は第 7, 8 圖に示す如くである。加電時間と分解速度との關係は，火花の長さ 5 cm の場合（第 7 圖）は略加電時間の增すに從つて分解速度も增加する傾向であるが、火花の長さ 3 cm の場合（第 8 圖）では其の分解速度は稍不規則で必ずしも加電時間に依存して

ゐない。これは相手が膠質と細菌に關する現象であるため、材料から來る誤差 (Sampling error) が大きいのであらう。ともかくこの實驗からは何等の結論を得ることが出來ないので更に第三の實驗を行ふこととした。

實驗第三　實驗第二に於て觀察した所により、魚肉に電撃を與へる際ジュール熱が發生するのではないかとの疑問を抱いたので、第9圖に示す如き裝置で魚肉に電撃を與へた際の温度上昇を測定した。魚肉を直徑 1 cm の角壔狀に切り、此の中央に寒暖計の球部を挿入し絹絲にて捲いたものを二次回路の端子間に置いて電氣火花を浴びせること前實驗の場合と同樣にし、其際の寒暖計 (1/10° 目盛) の水銀絲頭の動きを觀察し、丁度平衡に達した瞬間の温度を讀み取つた。



第 9 圖

今、火花電流 i が t 秒間魚肉を通過し $(\theta_1-\theta_0)$°C の温度上昇を與へたとすればジュールの法則により下の關係がある。

$$(\mu_1+\mu_2+\mu_3)(\theta_1-\theta_0)=0.24\,i^2Rt \qquad (1)$$

但し　μ_1＝魚肉の熱容量

μ_2＝寒暖計の水銀部（魚肉中に埋まつてゐる）の熱容量

μ_3＝箱の內部の空氣の熱容量

實際上、寒暖計の水銀絲頭が昇り始めてから平衡に達する迄の時間は 2〜3 分で其間に空氣へ傳はる熱量は左程大きな値ではない故、μ_3 は無視してもよい。依つて μ_1＝魚肉の目方×比熱 (0.68・・・・17 種[1] の平均)、$\mu_2=0.5\times1$（寒暖計の球部の容積と水銀の比熱との積）＝0.5 gr カロリー. R＝3300 オーム（3 種[2] の平均）とし (1) 式より i を計算した結果を第 1,2,3,4 表に示す。

表中 i（實測）とあるは、電流計を用ひて感應コイルの端子間の電流を直接に測定した値

第 1 表 (材料メジ, 火花の長さ 5 cm)

番號	目方	加電時間 (t)	最初温度 (θ_0)	平衡温度 (θ_1)	$\theta_1-\theta_0$	μ_1	μ_2	$(\mu_1+\mu_2)\times(\theta_1-\theta_2)$	R	$0.24Rt$	$\frac{(\rho_1+\mu_2)(\theta_1-\theta_0)}{0.24Rt}$	i 計算	i 實測
	g	秒	°C	°C	°C			gr カロリー		grカロリー		アンペア	アンペア
一	12.3	5.8	16.7	17.8	1.1	8.35	0.5	9.75	3300	4600	0.00212	0.046	0.025
二	10.7	11	18.5	19.0	0.5	7.3	〃	3.9	〃	8700	0.00045	0.021	〃
三	13.8	20.5	18.6	19.4	0.8	9.4	〃	8.4	〃	16300	0.00052	0.023	〃
四	14.3	32	19.0	20.3	1.3	9.7	〃	13.2	〃	25500	0.00052	0.023	〃
五	14.1	40	19.6	20.6	1.0	9.6	〃	10.6	〃	31600	0.00034	0.018	〃
對照	1.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	平均 0.026	0.025

(1) 杉浦保吉： 水產. p. 337.

(2) 山村彌六郎： 二三の魚肉の電氣抵抗. 日・水・會・誌, 10 (2), 1941, 83.

第 2 表 (材料メジ, 火花の長さ 3 cm)

番號	目方	加電時間 (t)	最初溫度 (θ_0)	平衡溫度 (θ_1)	$\theta_1-\theta_0$	μ_1	μ_2	$(\mu_1+\mu_2)\times(\theta_1-\theta_2)$	R	$0.24Rt$	$\frac{(\mu_1+\mu_2)(\theta_1-\theta_2)}{0.24Rt}$	i 計算	i 實測
	g	秒	°C	°C	°C			gr カロリー		grカロリー		アンペア	アンペア
(一)	13.1	5.6	21.0	21.2	0.2	8.9	0.5	1.88	3300	4400	0.00043	0.021	0.025
(二)	15.7	11	20.8	31.3	10.5	10.7	〃	12.0	〃	8800	0.00138	0.036	〃
(三)	11.8	20	20.7	22.4	1.7	8.0	〃	22.0	〃	15800	0.00014	0.012	〃
(四)	10.2	30	20.9	22.6	1.7	6.9	〃	12.6	〃	24000	0.00053	0.023	〃
(五)	10.5	40	21.2	23.0	1.8	7.2	〃	13.8	〃	31700	0.00044	0.021	〃
對照	13.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	平均 0.023	0.025

第 3 表 (材料ブリ, 火花の長さ 5 cm)

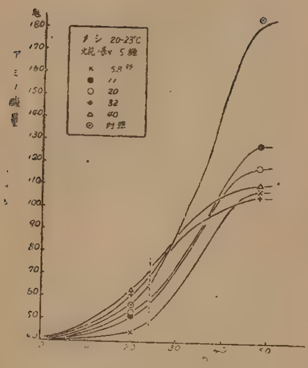
番號	目方	加電時間 (t)	最初溫度 (θ_0)	平衡溫度 (θ_1)	$\theta_1-\theta_0$	μ_1	μ_2	$(\mu_1+\mu_2)\times(\theta_1-\theta_2)$	R	$0.24Rt$	$\frac{(\mu_1+\mu_2)(\theta_1-\theta_0)}{0.24Rt}$	i 計算	i 實測
	g	秒	°C	°C	°C			gr カロリー		grカロリー		アンペア	アンペア
一	13.6	5.6	19.8	19.9	0.1	9.3	0.5	0.98	3300	4400	0.00022	0.015	0.025
二	13.2	10.6	20.2	20.4	0.2	9.0	〃	1.9	〃	8400	0.00023	0.015	〃
三	11.2	20.5	19.9	21.0	1.1	7.6	〃	8.9	〃	16400	0.00054	0.023	〃
四	11.8	32	20.1	20.2	1.4	8.0	〃	11.9	〃	25500	0.00047	0.022	〃
五	7.9	38	19.6	20.7	1.1	5.4	〃	6.5	〃	30000	0.00022	0,015	〃
對照	10.4	—	—	—	—	—	—	—	〃	—	—	平均 0.018	0.025

第 4 表 (材料ブリ, 火花の長さ 3 cm)

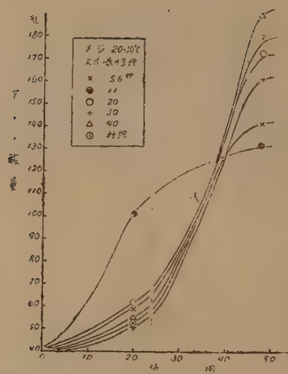
番號	目方	加電時間 (t)	最初溫度 (θ_0)	平衡溫度 (θ_1)	$\theta_1-\theta_0$	μ_1	μ_2	$(\mu_1+\mu_2)\times(\theta_1-\theta_2)$	R	$0.24Rt$	$\frac{(\mu_1+\mu_2)(\theta_1-\theta_0)}{0.24Rt}$	i 計算	i 實測
	g	秒	°C	°C	°C			gr カロリー		grカロリー		アンペア	アンペア
(一)	8.2	5.6	19.6	19.9	0.3	5.6	0.5	1.52	3300	4450	0.00034	0.018	0.025
(二)	11.4	10	20.1	20.8	0.7	7.8	〃	5.8	〃	7900	0.00074	0.027	〃
(三)	11.1	20	20.3	21.9	1.6	7.6	〃	12.5	〃	15800	0.00079	0.028	〃
(四)	12.4	30	19.9	21.4	1.5	8.4	〃	13.2	〃	23750	0.00056	0.024	〃
(五)	10.5	40	19.8	23.7	3.9	7.2	〃	29.5	〃	31700	0.00093	0.031	〃
(六)	10.2	50.8	20.1	23.2	3.1	6.9	〃	22.8	〃	40300	0.00057	0.024	〃
(七)	6.9	60	20.1	24.8	4.1	4.7	〃	21.0	〃	47500	0.00044	0.021	〃
對照	7.5	—	—	—		—	—	—	—	—	—	平均 0.026	0.025

の平均であつて、魚肉の溫度上昇より計算した i の値とよく一致するのを見た。即ちこれによつて電擊により魚肉内にジュール熱が發生したことが知れる。

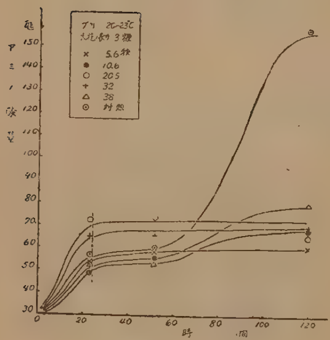
次にアミノ酸量の變化を加電時間別に圖示すれば、第 10, 11, 12. 13 圖の如くである。圖を一見すれば、魚肉内のアミノ酸量は單分子自己觸媒反應の形式をとつて次第に急激に增加し、やがて一定値に達する。ここで著しきことは對照(加電しない)魚肉のアミノ酸の最大値が、加電せるものに比して著しく大きいことである。今、各圖の曲線から、夫々アミノ酸の 24 時間後の値及び最大値を求め、これと加電時間、上昇溫度、平均電流との關係を表示したものが第 5 表である。また第 5 表より夫々上昇溫度と 24 時間後のアミノ酸量との關係、並に上昇溫度とアミノ酸の最大値との關係を各〻魚種、電流の大小のわかるやうに工夫して圖示して見ると第 14, 15 圖の如くである。第 14 圖を一瞥して知られるやうに、24 時間後のアミノ酸量と魚肉の溫度上昇との間には相當密接な相關々係が存在する。而して其の相關係數を求むれば $r=0.79\pm0.08$ である。また第 14 圖をよく注意して觀ると



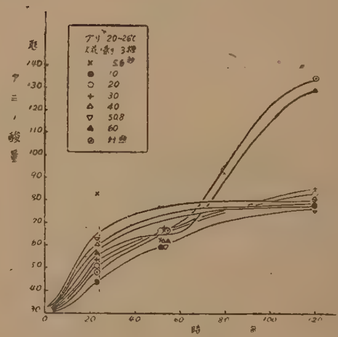
第 10 圖



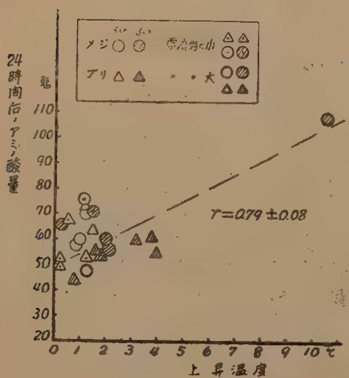
第 11 圖



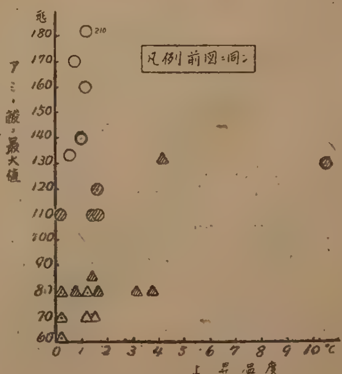
第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖

第　5　表

魚　種	火花の長さ	加電時間 (t)	上昇温度 $(\theta_1-\theta_0)$	平均の電流 (i)	24 時間後のアミノ酸量	アミノ酸の最大値
	cm	秒	°C	アンペア	mg	mg
メ　ジ	5	5.8	1.1	**0.046**	49	140
〃	〃	11	0.5	0.021	57	135
〃	〃	20.5	0.9	0.023	60	170
〃	〃	32	1.3	0.023	69.5	160
〃	〃	40	1.1	*0.018*	73	210
〃	3	5.6	0.2	0.021	65	110
〃	〃	11	10.5	**0.036**	110	130
〃	〃	20	1.7	*0.012*	68	120
〃	〃	30	1.7	0.023	56	110
〃	〃	40	1.8	0.021	61	110
ブ　リ	5	5.6	0.1	*0.015*	53.5	60
〃	〃	10.6	0.2	*0.015*	50	70
〃	〃	20.5	1.1	0.023	70	70
〃	〃	32	1.4	0.022	64	70
〃	〃	38	1.1	*0.015*	51	80
〃	3	5.6	0.25	*0.018*	66	80
〃	〃	10	0.7	0.027	45	80
〃	〃	20	1.6	0.028	52	80
〃	〃	30	1.5	0.024	55	85
〃	〃	40	3.9	**0.031**	60	80
〃	〃	50.8	3.1	0.024	59	80
〃	〃	60	4.1	0.021	57	130

備考：　太字は電流特に大なるもの，斜字は電流特に小なるもの

i)　メジとブリとで差がない。

ii)　電壓の影響は認められない。但し

iii)　電流が特に大なるときは電流が特に小なる時に比しアミノ酸の發生量が少い。即ち加電時間が短くて同一の溫度上昇を與へる場合には、加電時間を長くして同一の溫度上昇を與へる場合に比してアミノ酸量は少ない傾向である。

是れ蓋し、短時間に強き電流が魚肉内を流れる場合には、オゾンの發生量が大であつてこれが魚肉に對する防腐效果を呈するものであらう。對照魚肉のアミノ酸の最大量が常に加電せるものより著しく大なることは、これを裏書きするものと思はれる。

第 15 圖のアミノ酸の最大値と上昇溫度との關係は大ではないが、同一の溫度上昇を與へる場合には、電流の特に小なるものは、特に大なるものに比しアミノ酸量の多いこと第 14 圖の場合と同樣である。

本研究を行ふに當り懇篤なる御教示を賜はりたる田内森三郎先生並に實驗の方法について御助言を戴いた三善清旭氏に感謝の意を表する。

摘　要

(1)　高電壓——感應コイルによる直流高電壓——を魚肉に作用せしめて腐敗の進行狀態が如何に影響せらるゝかを考究した。

(2)　電氣火花を直接魚肉に浴びせると火花電流は魚肉内部を通過し其際ジュール熱を發生する。

(3)　ジュール熱による魚肉の溫度上昇は其の初期の分解速度に影響すること大にして其の相關係數は $r=0.79\pm0.08$ である。

(4)　火花電流によつて發生したオゾンが防腐效果を呈する。

日本水產學會誌第十二卷第四號．昭和十八年十一月．

千葉のサバと朝鮮のサバ

松本保市

（水產講習所）

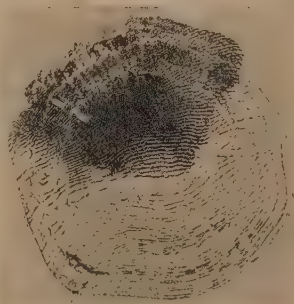
毛利義明氏が朝鮮の連川で採集し物理學教室に保管されてゐる資料と筆者が千葉縣小湊で採集した資料とをつかつて、安田秀明先生の御指導によつて千葉のサバと朝鮮のサバとを較べてみた。

資料鱗の中心と露出部の緣りの中央とを結ぶ線と被覆部と露出部との境界線との中間に於て各輪紋が生成された時の鱗長を測定し（第1圖の白矢印の部）、Lea の方法で各輪紋が生成された時の計算體長を求めて（第1表及び第2圖）、

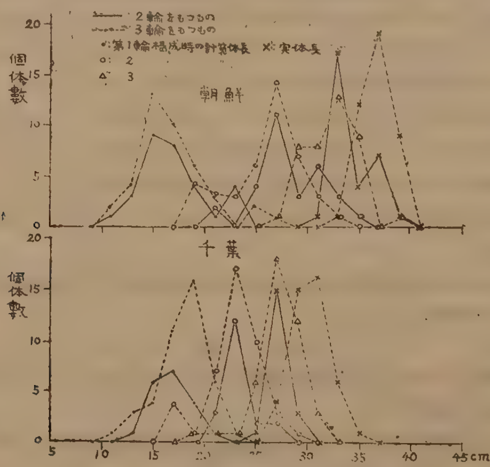
第　1　表

採集地	採集年月	計算體長 cm			實體長 cm	個體數
		第1輪	第2輪	第3輪		
連川沖	17年7月	16.3 16.8	26.0 28.1	32.1	36.5 34.2	41 30
小湊沖	18年5月	17.3 17.2	23.0 23.3	27.0	30.2 27.3	42 19

再生鱗等のため檢鱗不能のもの連川沖で27尾（平均體長29.6 cm）小湊沖で20尾（平均體長29.6 cm）を數へた



第　1　圖



第　2　圖

(1) 鱗に輪紋が2つ顯はれて居るものと3つ顯はれてゐるものとで計算體長に大差がなく、(2) 兩者ともに緣に次の新しい輪紋が出來かけてゐるらしく、(3) 朝鮮のサバは千葉のサバより成長がよいことを知つた。

日本水産學會誌第十二卷第四號．　昭和十八年十一月．

肝臓凍結貯藏中に於けるビタミン B_2 效力の變化に就て*

森　高次郎・松浦文雄・井澤康夫

（東大農學部水産化學研究室）

著者は曩に鯨肝臓を冷藏する場合從來の一般豫想と異りビタミンAの效力を失ふ事を報告[1]せるが、以下記載する處は其の續報としての冷藏中に於けるビタミン B_2 の變化に關するものである。但本研究は未だ充分ならざる部分もあるが都合により發表する事とした。

食品類の冷藏中に於けるビタミン B_2 の變化に關しては從來主として蔬菜類に就て行はれ，其の結果種類に依つて異り或るものは冷藏により B_2 の效力を全く失はず或るものは相當程度失ふ事が明かにせられてゐる。然し蔬菜類に於ては冷凍前一般にブランチングを行ふ爲其の際 B_2 の損失が起り得べく從つて冷藏其のものによる B_2 喪失の程度は詳かでない。一方動物性食品に關しては Ascham[2] が牛乳を $-10°C$ に冷藏し B_2 が全然減少しないとの結果を得てゐる他肉類．魚介類に就ては何等の研究あるを聞かない。近時水産動物の肝臓類が B_2 の給源として利用せらるゝ事多くかゝる意味からも冷藏中に於る B_2 の變化を知る必要がある。

著者等は原料として長須鯨の肝臓を用ひ一半は直に B_2 を定量し他の一半は $-14°C$ に3ヶ月間冷藏後 B_2 を定量し其の間に於ける B_2 の變化を試験した。B_2 の測定法としては Kuhn[3] の Lumiflavin 法と動物試験法を併用したが後者は標準たるべき結晶 Riboflavin が貯藏中分解せる爲肝臓中の B_2 含量其のものは知り得なかつたが冷藏による B_2 破壊の割合は略ゝ知る事を得た。而して化學的定量試験の結果は冷凍前の肝臓乾物 100 g 中 3766 γ の B_2 を含むに反し $-14°C$ 3ヶ月冷藏後は 2917 γ を含むに過ぎず即ち3ヶ月の冷藏により約 23% の B_2 を失ふ事が明かとなつた。但化學的定量法に就て問題となるのは從來も言はれて來た其の正確度であり最近小柳氏等[4]の研究によるも照射時のアルカリ度、温度、光線の强さ及照射時間の長さに依てラクトフラビンのルミフラビンへの移行の割合が異る事である。從て上記の鯨肝臓中に含まるゝ B_2 其のものゝ數値は必ずしも正確なるものでないであらうが冷藏前後の兩試験とも殆ど全く同一條件下で定量せる爲 B_2 效力喪失の割合はさして不正確とは考へ難い。此の事は下記動物實験の結果に依ても支持せられてゐる。即ち化學的定量の結果より算出して B_2 5.0 γ を含有する非冷藏肝臓粉 0.1564 g と冷藏肝臓粉 0.1990 g を給與せる白鼠の平均體重增加は 44 日間に夫ゝ 80.2 g 及 85.7 g にして、2.5 γ に相當する非冷藏肝臓粉 0.0784 g と冷藏肝臓粉 0.0995 g とを給與せるものゝ體重增加は夫ゝ 50.6 g 及 53.0 g にして試験動物數少く未だ充分の事は言ひ得ないが本結果より見ても化學的定量法にて得たる B_2 破壊の割合に甚しき誤があるとは考へ難い。

尙此處に附記し度きは一旦乾燥せる肝臓は光線を避け密封貯藏すれば 5°C 附近に於ても7ヶ月後 B_2 效力に變化なき事である。

實驗の部

化學的方法によるビタミン B_2 の定量　使用せる材料は昭和 16 年 6 月 19 日金華山沖にて捕獲

* 水産物加工貯藏中に於ける榮養價特にビタミン類の變化に關する研究（第2報）

せる體長 58 尺の長須鯨 (*Balaenoptera physalus*, ♂) 肝臓の略ゝ中央部(捕獲 24 時間後解剖) を採り一半は直に肉挽器にかけて細碎し下記の如く水分及 B_2 の定量に供し、他の一半は茶筒大罐に入れ密封後直に −23°C に於て空氣冷凍し後 −14°C に 3 ヶ月間冷藏したる後 B_2 の定量を行つた。

非冷藏肝臓のビタミン B_2 含量 (1) 乾燥前の肝臓の B_2 含量 先づ水分定量には現地に於て細碎せる肝臓 5.00 g 宛 5 個秤量瓶に採り酒精を加へて實驗室に持歸り其の儘蒸發乾涸して恒量に到らしめた水分含量 77.06%。

次に B_2 の定量には細碎肝臓 50.00 g 宛 4 個小茶筒罐に採り酒精を加へて約 70% ならしめ密封氷藏して持歸り實驗室に於て濾過し殘渣には 70% 木精を 150 cc 加へ 30 分間振盪して浸出する事 4 回、前後 5 回の浸液は合して減壓濃縮したる後クロヽホルムにて 3 回、エーテルにて 2 回振盪して色素等不純物を除き水溶液は再び減壓濃縮しアルカリを加へて全液を 75 cc とし且アルカリ度を N/2 として溫度を略 20°C に保ちつゝ 200 W 電球を以て距離 11 cm より 2 時間照射したる後醋酸にて微酸性とし、生成せるルミフラビンをクロヽホルムにて抽出すること 5 回、浸液は燒芒硝にて脱水後濃縮し Pulfrich Stufenphotometer にて定量を行つた其の結果は次の如くである。

乾燥前肝臓 (水分 77.06%) 50 g 中の B_2	847.6 γ (4 回平均)
∴ 乾物 100 g 中の B_2	3695 γ

(2) 低溫乾燥肝臓粉の B_2 含量 現地に於て細碎、酒精添加、密封、氷藏して持參せる肝臓を CO_2 を通じつゝ 50°C 以下にて蒸發乾燥した。製品の水分含量 15.26%。

乾燥肝臓粉 10 g を採り 70% 木精にて浸出して B_2 を定量する事 (1) の如くして次の結果を得た。

乾燥肝臓粉 (水分 15.26%) 10 g 中の B_2	317.6 γ (3 回平均——赤井定量)
	320.6 γ (〃 井澤定量)
平均	319.1 γ
∴ 乾物 100 g 中の B_2	3766 γ

本乾燥粉末を約 5°C の冷藏庫に 7 ヶ月密封貯藏後乾物 100 g 中の B_2 3732 γ

以上によれば乾燥中 B_2 の増加せる如き結果となるが之は乾燥せるものに於て B_2 が浸出せられ易い爲かとも考へられるが未だ詳かでない。

3 ヶ月冷藏せる肝臓のビタミン B_2 含量 −14°C に 3 ヶ月間冷藏せる肝臓は其の儘流水にて融解せる後開罐し肉挽器にかけて細碎する等凡て非冷藏肝臓の場合と全く同様に處理し B_2 を定量した。

(1) 乾燥前の肝臓の B_2 含量 冷藏肝臓の水分含量は 76.9% であつた。

乾燥前肝臓 (水分 76.9%) 50 g 中の B_2	669 γ (3 回平均)
∴ 乾物 100 g 中の B_2	2888 γ

(2) 低溫乾燥肝臓粉の B_2 含量 冷藏せる肝臓を低溫乾燥して得たる本製品の水分含量 13.87% にして B_2 含有量は次の如くである。

乾燥肝臓粉 (水分 13.87%) 10 g 中の B_2	251.6 γ (3 回平均——赤井定量)
	250.8 γ (〃 井澤定量)
平均	251.2 γ

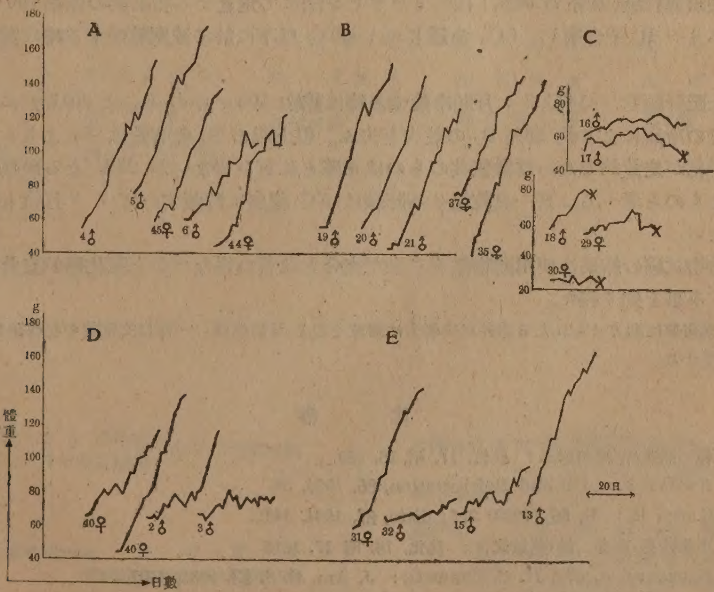
∴ 乾物 100 g 中の B_2 ……………………………2917 γ

以上の如く此の場合も乾燥中 B_2 の損失は見られない。

而して冷藏3ヶ月に因り B_2 が 3766 γ より 2917 γ に減じ從て 22.54% 即ち約 23% 效力を喪失せる事が知られる。

動物實驗による B_2 の定量 基本飼料は概ね BOURQUIN, SHERMAN[5] 法により精製甘藷澱粉 64%, 理研精製魚粉 20%, 精製胡麻油 10%, マッカラム鹽 (No. 185) 4%, 肝油 2%, ビタミン B_1 鹽酸鹽各個體 1 日 48 γ, ビタミン B_2 を含まざる B 複合體同 100 mg を用ひた。B 複合體は大略 CLARKE[6] の方法に從ひ先づオリザニン•エッキス 250 g を 3.5 l の水に溶解し（其の PH 4.8）酸性白土 30 g を加へ 15 分間攪拌後濾過し濾液を減壓濃縮してシラップとした、化學試驗の結果本シラップには B_2 は含まれてゐない。

試驗動物は白鼠を用ひ最初 B_2 缺乏食を與へ約 20 日間にして概ね體重增加無きに到り 5 尾宛を 1 群とし SAFERY[7] 等の方法を參考として 7 群に分ち第 1 群は基本飼料に結晶リボフラビンを 1 個體日々 5 γ, 第 2 群は同 2.5 γ, 第 3 群はリボフラビンの代りに非冷藏肝臟粉（水分 15.26%）0.1564 g（化學的定量の結果 B_2 5 γ に相當）、第 4 群は同 0.0784 g (B_2 2.5 γ)、第 5 群は冷藏肝臟粉（水分 13.87%）0.1990 g (B_2 5 γ)、第 6 群同 0.0995 g



第 1 圖 A： 非冷藏肝臟粉 0.1564 g (B_2 5.0 γ に相當)
B： 冷藏肝臟粉 0.1990 g (B_2 5.0 γ に相當)
C： 對照群 (negative control)
D： 非冷藏肝臟粉 0.0782 g (B_2 2.5 γ に相當)
E： 冷藏肝臟粉 0.0955 g (B_2 2.5 γ に相當)
數字は動物番號.

(B_2 2.5 γ) を給與し、第 7 群は對照群 (negative control) として基本飼料のみを與へて何れも 44 日間飼育して試驗を行つた。其の結果は第 1 圖の如くである。但し結晶リボフラビンは貯藏長きに亙りし爲か效力少く第 1 及 2 群に死亡するもの少からざりし爲兩群とも中途に於て中止し從て動物試驗による B_2 の定量は行ひ得なかつた。

第 1 圖に見られる如く對照群は途中多少の體重増加あるも後には減少し 1 匹を除き他は死亡した。死亡は暑氣（7 月）も一因かと思はれるが兎も角此の結果基本飼料が B_2 缺乏食として不適當でなかつた事が窺はれる。次に化學的定量結果より算出して B_2 5 γ を含有する筈の非冷藏肝臟 0.1564 g, 冷藏肝臟粉 0.1990 g を給與せる鼠の 44 日間に於ける平均體重増加は夫々 80.2 g, 85.7 g にして 2.5 γ に相當する非冷藏肝臟粉 0.782 g, 冷藏肝臟粉 0.0995 g を給與せるものゝ體重増加は夫々 50.6 g, 53 g にして動物試驗數少く嚴密の事は言ひ得ないが動物試驗の結果も化學的試驗結果を概ね支持するものと言へる。唯動物試驗の結果が化學的定量の結果より冷藏肝臟に含まれる B_2 が稍々多い結果となつてゐる。即ち動物試驗の方が冷藏による B_2 破壞の少き事を示してゐる。

摘　　要

1. 長須鯨肝臟（水分 77.06％）はルミフラビン法にて定量せる結果其の乾物 100 g 中 3695 γ のビタミン B_2 を含有し、CO_2 を通じつゝ 50°C 以下に於て減壓乾燥する時は其の效力を失はない。

2. 上記肝臟を −14°C, 3 ケ月間冷藏する時は乾物 100 g 中の B_2 は 2917 γ に減少し即ち 3 ケ月の冷藏により約 23％ B_2 の效力を失ふ。但上記の B_2 含有量は B_2 よりルミフラビンへの變化が定量的でない爲數値其のものは正確とは言ひ得ないが 23％ なる破壞の割合は略正しきものと考へる。又一旦乾燥せる肝臟は 5°C 程度に貯藏すれば 7 ケ月後も其の效力を失はない。

3. 動物試驗の結果は使用動物數少く未だ充分とは言ひ得ないが上記化學的定量結果を概ね支持する事を知り得た。

最後に本研究に助力せられたる赤井正夫學士に謝意を表し又研究費の一部は文部省の科學研究費に據れる事を附記する。

文　　獻

(1) 森　高次郎・淺川末三： 農化, 17, 昭 16, 529.
(2) Ascham L.: Ice and Refrigeration, 86, 1934, 32.
(3) Kuhn, R.: B. 66, (1933) 317; ditto, 67, 1934, 1452.
(4) 小柳達男・藤井　治・菊池武吉： 農化, 18, 昭 17, 1013.
(5) Bourquin, A. and H. C. Sherman: J. Am. C. S. 53, 1931, 3501.
(6) Clarke, M. F., M. Lechycka and C.A. Cook: J. Nutrit. 20, 1940, 133.
(7) Saffry, O.B., H.S. Cox, B.L. Kunerth and M.M. Kramer: J. Nutrit. 20, 1940, 169.

日本水產學會誌報文投稿規定

1. 內容、內容は原著にして水產學に關する學術及び技術の理論的考察或は實驗的研究の成果たること。
2. 記述、記述は簡潔を旨とすること。本文が日本文なる時は歐文內容要旨（又は標題のみ）を付し、文章は平假名交り口語體にて原稿用紙左書とすること。廣告に亙る記述を避けること。挿入圖面は白紙又は淡青色方眼紙に墨書すること。
3. 送付先、日本水產學會編輯委員宛。
4. 別刷、20 部を贈呈す。超過を認めず。
5. 揭載済みの原稿は返戻せず。

注意、編輯委員會は揭載の採否及び必要と認めたる場合には修正短縮等を行ふ。生物の日本名は片假名、其他は本會會誌を參照の上記述せられ度し。

會員移動

入會	白濱潔	石原義雄	佐々三郎	細田豐
	島本多伊知	佐々木規行	內田正次	山田實
	羽川節夫	金澤醫科大學附屬圖書館	清水大二郎	佐藤光雄
退會	橘英三郎			

昭和十八年十一月十日印刷
昭和十八年十一月十三日發行　第十二卷第四號

編輯兼發行者　大谷武夫
東京都深川區越中島水產講習所內

印刷者　(東東 35) 島冨士雄
東京都神田區美土代町十六番地

印刷所　株式會社三秀舍
東京都神田區美土代町十六番地

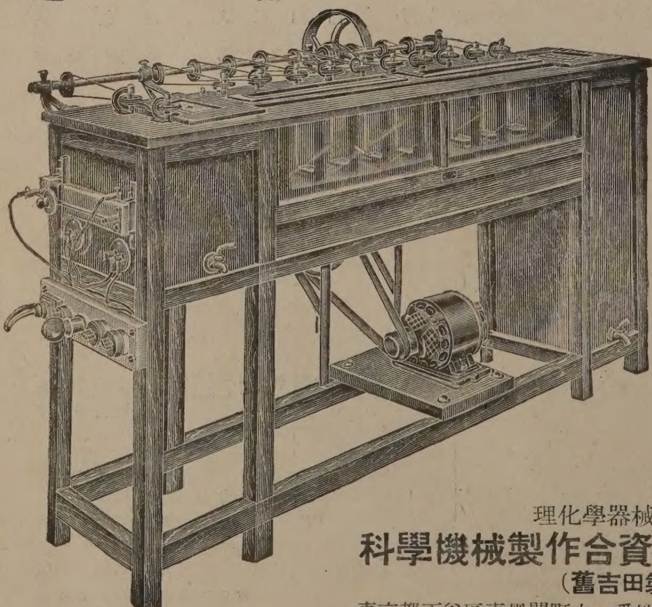
本號㊕定價 70 錢 特別行爲稅相當額 6 錢 合計 76 錢
（送料 4 錢）
年 6 回發行

發行所　日本水產學會
（會員番號 222253）
東京都深川區越中島水產講習所內
振替口座東京　五九五二九

發賣所　岩波書店
東京都神田區一ツ橋通町
電話九段 (33) 代表番號 0187 (4)
振替口座東京　二六二四〇

CONTENTS

適　　溫　　器　　　理學博士 田内森三郎先生 考案



氣溫以下より氣溫以上迄同時に數個の恒溫室を得らる。魚卵昆蟲卵の孵化，昆蟲プランクトン細菌等の繁殖，其他溫度關係の研究に是非共必要にして然も連日使用なし得る適溫器

——型錄進呈——

理化學器械一般製作

科學機械製作合資會社「吉田工場」

（舊吉田製作所）

東京都下谷區東黑門町十一番地・電話下谷（83）二六二〇番